

SÉRIE A, N° 1213

N° D'ORDRE :

2081

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. WILLEMART

Ingénieur Chimiste I. C. P.
Licencié ès Sciences Physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RUBRÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

12 JUIL

Soutenues le **Juillet 1929** devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président*

BLAISE
DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

SÉRIE A, N° 1213

N° D'ORDRE :

2081

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. WILLEMART

Ingénieur Chimiste I. C. P.

Licencié ès Sciences Physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RUBRÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

412 JUL

Soutenues le **Juillet 1929** devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN *Président*

BLAISE
DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	{	A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE..	E. HEROUARD
		A. FERNBACH.	

<i>Professeurs</i>	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHESSAUX.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
		LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		

E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.). M. GUICHARD.... Chimie minérale. A. GUILLET.... Physique. C. MAUGUIN.... Minéralogie. L. BLARINGHEM.. Botanique. A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie. A. DEREIMS.... Géologie. A. DENJOY.... Calcul diff. et int. H. BENARD.... Physique (P.C.N.). E. DARMOIS.... Physique. G. BRUHAT.... Physique. H. MOUTON.... Chimie physique.	L. JOLEAUD..... Paléontologie. M. JAVILLIER.... Chimie biologique. A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.). F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). ROBERT-LÉVY... Zoologie. L. DUNOYER.... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.). A. DEBIERNE.... Radioactivité. M. FRECHET.... Calcul des probabilités et phys. mathém. N..... Chimie analytique.
---	---



Secrétaire..... A. PACAUD

A MA MÈRE

A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE

de mon très regretté Maître

Monsieur le Professeur CHARLES MOUREU

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine.

*En témoignage de vive
et profonde reconnaissance.*

A Monsieur le Professeur CH. DUFRAISSE

Sous-directeur du laboratoire de Chimie Organique
du Collège de France.

Hommage de sincère gratitude.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RUBRÈNES

Par A. WILLEMART.

INTRODUCTION

Sous le nom de rubrène, Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean ⁽¹⁾ ont décrit un hydrocarbure qui jouit de propriétés remarquables :

1° En solution dans la plupart des solvants, il présente une fluorescence jaune.

2° Stable en solution à l'obscurité, ou même à la lumière, mais alors en l'absence d'oxygène, cet hydrocarbure absorbe rapidement l'oxygène libre quand ses solutions sont irradiées.

3° Le produit de l'oxydation est un peroxyde ⁽²⁾ qui se dissocie sous l'influence de la chaleur en rendant l'oxygène à l'état libre et en régénérant l'hydrocarbure. Cette dissociation est accompagnée d'une luminescence ⁽³⁾.

4° Enfin, fait peut-être plus important encore, la lumière qui détermine la formation du peroxyde est aussi capable d'en produire la dissociation, quand la pression de l'oxygène est suffisamment faible au-dessus de la solution. Il en résulte que le peroxyde de rubrène en solution *possède à la lumière une tension de dissociation* ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ C. R., 182, 1440, 1926.

⁽²⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. M. DEAN, C. R., 182, 1584, 1926.

⁽³⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et C. L. BUTLER, C. R., 183, 101, 1926.

⁽⁴⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et L. GIRARD, C. R., 186, 1166, 1928.

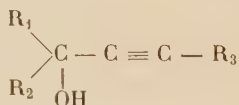
Ainsi, le rubrène permet, suivant la pression de l'oxygène, de produire une absorption ou une libération de ce gaz, et ceci dès la température ordinaire. Ce corps possède donc, la propriété essentielle des pigments respiratoires des animaux, telle l'hémoglobine, propriété qui constitue la base même de la fonction fondamentale de ces corps.

En dehors de l'hémoglobine et du petit nombre de pigments analogues, cette propriété n'avait été rencontrée chez aucun autre corps organique. Aussi avait-on généralement tendance à supposer qu'elle n'appartenait pas à la partie organique du pigment, mais à l'atome de métal qui s'y trouve toujours.

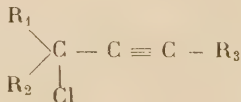
La découverte du rubrène a non seulement montré que cette propriété pouvait appartenir à des groupements purement organiques, mais encore qu'elle n'était pas nécessairement liée à la complexité des pigments naturels.

On voit ainsi l'intérêt qui s'attache à l'étude de ces hydrocarbures. Pour le développement de cette étude, il était utile de pouvoir disposer d'une variété aussi grande que possible de corps de la famille du rubrène : c'est le problème de la préparation de ces corps qui nous a préoccupé au cours de ce travail.

Nous nous sommes proposé de trouver quelles étaient les conditions favorables à la mise en œuvre de l'ensemble des réactions génératrices du rubrène lui-même, c'est-à-dire, action d'un acétylène-bromomagnésien sur une cétone, en vue de l'obtention du carbinol :



transformation de ce composé en éther-chlorhydrique.



décomposition de ce dernier, avec élimination d'acide chlorhydrique et doublement de la molécule, ce qui donne le corps cherché.

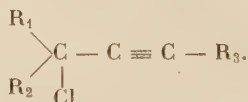
Nous avons reconnu que la nature des trois groupements R_1 , R_2 , R_3 , et aussi leurs positions respectives avaient une grande influence sur les divers stades de cette préparation : nous nous sommes efforcé de mettre en relief et de préciser cette influence et d'en tirer des conclusions pour le mécanisme de formation des rubrènes.

Parmi les difficultés expérimentales, l'une des premières, et non des moindres, est l'obtention de dérivés acétyléniques vrais en quantités assez importantes. Quelques-uns de ces composés ont été décrits, mais ne sont obtenus qu'avec de très mauvais rendements : il a fallu améliorer la préparation et, en outre, préparer de grandes quantités de matières premières, les rendements étant toujours faibles. Par exemple, pour obtenir 150 g. de paratolylacétylène, il a été nécessaire de traiter 1 000 g. de méthyl-paratolyl-cétone. Ces quantités d'acétyléniques sont indispensables pour la suite des opérations : en effet, si la formation du carbinol et sa transformation en éther-chlorhydrique se font souvent avec des rendements satisfaisants, il n'en est plus de même de la décomposition par la chaleur de l'éther chlorhydrique : malgré sa simplicité apparente, cette réaction est en réalité très compliquée ; les rendements, quand on peut en parler, sont souvent très faibles, par suite des nombreux corps qui peuvent se former (plusieurs ont pu être isolés dans la réaction de formation du rubrène, ou entrevus par nous-même dans d'autres cas).

Un autre genre de difficulté est survenue avec l'apparition de corps qui cristallisaient avec des molécules de solvants sans que l'on puisse le prévoir, ni profiter de l'expérience d'une série pour l'autre : tantôt c'est le carbinol seul, tantôt l'éther-chlorhydrique, tantôt l'hydrocarbure. Cette apparition irrégulière des molécules de solvant de cristallisation a sin-

gulièrement compliqué les recherches, soit par les perturbations qu'elle apportait dans les analyses, soit par la nécessité où elle nous mettait de proscrire l'emploi, qui eût été parfois avantageux, de ligroïne ou d'autres mélanges de solvants.

La plus importante difficulté a été enfin de pouvoir s'assurer que l'éther chlorhydrique était bien du type défini précédemment



Au cours de ce travail, on verra comment, en généralisant un ensemble de réactions trouvées dans le cas du diphenyl-phényl-éthynyl-carbinol ⁽¹⁾ ce problème a été résolu.

Après de longs efforts et des insuccès parfois bien décourageants, nous avons eu la satisfaction d'obtenir deux nouveaux hydrocarbures, qui appartiennent incontestablement à la famille du rubrène, puisqu'ils en possèdent les propriétés fondamentales : forte coloration, fluorescence, et surtout oxydabilité réversible, en relation avec des phénomènes lumineux. Ces deux hydrocarbures ont reçu les noms de diméthyl-rubrène et de dibenzo rubrène ⁽²⁾.

Dans un des essais de préparation d'autres hydrocarbures analogues, n'ayant abouti qu'à la formation de résines incristallisables, nous avons réussi en outre à démontrer la formation de rubrènes correspondants.

Ayant à préparer et à étudier des corps colorés, nous n'avons pas manqué de faire appel aux ressources de la spectrophotométrie : un chapitre sera consacré à ces recherches.

L'étude des spectres d'absorption a, tout d'abord, montré

⁽¹⁾KURT, H. MEYER et KURT SCHUSTER, *B.*, 55, 819, 1922; CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 33, 934, 1923; CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, 1412, 1924.

⁽²⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et A. WILLEMART, *C. R.*, 187, 266, 1928.

l'analogie des courbes d'absorption du rubrène et des deux nouveaux hydrocarbures et, par suite, confirmé l'analogie de constitution de ces trois corps. Elle peut également procurer des renseignements précieux (courbe d'absorption) sur les rubrènes inconnus que l'on ne peut retirer d'un mélange complexe.

Qu'il nous soit permis en terminant de souligner que l'ensemble des faits réunis au cours de ce travail a abouti, en dehors de la description de composés nouveaux, à une conception nouvelle du mécanisme de la formation du rubrène, et, comme conséquence, à une formule de constitution de ce corps ⁽¹⁾. Cette formule a reçu par la suite une confirmation décisive ⁽²⁾, ce qui paraît justifier notre raisonnement et appuyer nos conclusions sur le mécanisme des réactions envisagées.

Je remplis un agréable devoir en présentant à M. le professeur Charles Moureu ⁽³⁾, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant dans son laboratoire et en me confiant l'étude du présent sujet, ainsi que pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer avec tant de bienveillance au cours de ces recherches.

Qu'il me soit permis de remercier également M. le professeur Charles Dufraisse pour l'amitié qu'il m'a toujours témoignée et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

J'ai pu apprécier le dévouement et la bonne camaraderie

(1) A. WILFMART, *C. R.*, 187, 335, 1928.

(2) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 187, 406, 1928.

(3) Au cours du tirage de cette thèse, les élèves de M. le Professeur Charles Moureu ont eu la profo de douleur de perdre leur Maître vénéré.

Malgré sa pénible maladie, qui devait l'enlever prématurément à la Science, M. le Professeur Moureu avait tenu à lire mon manuscrit et à me donner d'utiles indications pour sa publication. Je garderai un souvenir impérissable des années passées dans son laboratoire au milieu des nombreux élèves auxquels ce regretté Maître savait communiquer son ardeur au travail et son enthousiasme pour la Recherche Scientifique.

de mes collègues de laboratoire qui se sont ingéniés à m'aider en cette étude. Je ne saurais oublier, en particulier, les services que m'ont rendus MM. Henri Moureu et Marius Badoche.

Cette étude a pu être poursuivie grâce aux libéralités de la fondation Edmond de Rothschild pour le développement de la recherche scientifique, à laquelle je suis heureux d'adresser mes sincères remerciements.

Nous la diviserons en cinq chapitres :

Dans le *premier chapitre*, nous décrirons les différentes préparations que nous avons faites pour obtenir les matières premières nécessaires.

Dans le *second chapitre*, nous exposerons les divers essais de réalisation des trois réactions fondamentales qui sont à la base de la préparation des rubrènes, c'est-à-dire formation du carbinol acétylénique, transformation en éther chlorhydrique, décomposition de l'éther chlorhydrique par la chaleur.

Dans le *troisième chapitre*, nous étudierons les deux nouveaux hydrocarbures colorés obtenus, en nous attachant à faire ressortir celles de leurs propriétés qui établissent que ces corps sont vraiment de la famille du rubrène.

Le *quatrième chapitre* sera consacré à l'étude spectrophotométrique.

Dans un *cinquième chapitre*, nous traiterons du mécanisme de formation des rubrènes et de leurs constitutions.

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES ⁽¹⁾ : PRÉPARATION ET DESCRIPTION

Seules vont être décrites les techniques auxquelles nous avons apporté des améliorations.

α NAPHTYL-PHÉNYL-CÉTONE :

La préparation a été effectuée d'après le procédé de Lecher ⁽²⁾ : action du chlorure de benzoyle sur le naphthalène en présence d'anhydride phosphorique.

Il se forme un mélange des deux isomères α et β mais très riche en α , de sorte que l'on peut isoler facilement ce dernier par simples cristallisations.

Dans un ballon de 500 cm³, 37 g. de naphthalène, 26 g. de chlorure de benzoyle, 0 g. 400 d'anhydride phosphorique sont mélangés le plus intimement possible. La pâte obtenue se colore rapidement en rose. On chauffe au bain d'huile à 180°-200° jusqu'à cessation de dégagement de gaz chlorhydrique (environ 2 h. 1/2). La perte de poids du ballon donne une bonne approximation sur la fin de la réaction. La masse obtenue, très fortement colorée en rouge est traitée par un vif courant de vapeur d'eau pour éliminer le naphthalène qui n'a pas réagi. Il est important qu'à la fin de cet entraîne-

⁽¹⁾ Nous remercions les établissements De Laire qui, en nous fournissant diverses matières premières, ont facilité notre travail.

⁽²⁾ *B*, 46, 2667 (1913).

ment il reste le moins d'eau possible dans le ballon, et, pour cela, une surchauffe de 20° à 30° est nécessaire. On ajoute alors du chlorure de calcium fondu et concassé de façon à former avec l'eau une boue visqueuse, on extrait ensuite à l'éther. Si l'on essaye d'extraire à l'éther en présence d'eau, il se forme des émulsions très stables.

La solution éthérée fortement colorée est séchée, concentrée et le résidu est distillé dans le vide en employant pour la quantité indiquée un ballon de 500 cm^3 . Vers 190° - 200° sous 1 mm. passe un liquide jaune ambré qui, par cristallisation dans l'alcool, donne un produit blanc fondant à 75° - 76° .

Le rendement est de 50 o/o calculé sur le chlorure de benzoyle mis en réaction.

Il convient d'éviter les projections de liquide pendant la distillation, sinon le produit est coloré en rouge plus ou moins foncé et ne peut être décoloré par de nombreux lavages et cristallisations (10 lavages et 10 cristallisations). A partir de 500 g. de produit distillé, on a obtenu 200 g. environ d' α naphthyl-phényl-cétone pure. Les alcools de cristallisations contiennent les deux isomères α et β que l'on peut séparer par triage à la main, après les avoir laissés cristalliser lentement : l'isomère α cristallise en prismes massifs, l'isomère β en aiguilles blanches.

$\alpha\alpha'$ DINAPHTYL-CÉTONE :

La méthode mise en œuvre est celle de Grignard, Courtot et Bellet ⁽¹⁾ : action de l' α bromonaphtalène ⁽²⁾ magnésium sur le chlorure de cyanogène ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. phys.*, (9), 12, 382 (1910).

⁽²⁾ α bromonaphtalène. — Ce corps a été préparé par action du brome sur le naphthalène d'après la technique d'ADAMS (*Organic Synthesis*, t. I. p. 35. John Wilney et Sons, éditeurs, 1921), : huile légèrement colorée en jaune fondant à $+4^{\circ}$ $+5^{\circ}$.

⁽³⁾ Chlorure de cyanogène. — Préparé par une des méthodes indiquées par MAUGUIN et SIMON, *Ann. Chim. Phys.*, (9), 15, 22, (1921), action du chlore sur l'acide cyanhydrique.

Le chlorure de cyanogène est un liquide mobile, se solidifiant à -7° - 6° et bouillant à $+12^{\circ}$ sous la pression atmosphérique.

Voici les modifications apportées à la technique des auteurs :

a) Au lieu de verser le magnésien dans la solution étherée de chlorure de cyanogène, on fait l'inverse, ce qui évite la manipulation du magnésien à l'air (l'oxydation de l' α bromonaphtalène-magnésium est mise en évidence par une luminescence remarquable).

b) On isole la cétimine à l'état de sel sulfurique et on la purifie avant l'hydrolyse (voir à ce sujet les travaux de Ch. Moureu et Mignonac ⁽¹⁾). Voici le détail d'une opération : on prépare l' α bromo-naphtalène-magnésium à partir de 11 g. de copeaux de magnésium, 95 g. d' α bromonaphtalène dissous dans 150 cm³ d'éther anhydre. Il est nécessaire, pour amorcer la réaction, de chauffer et d'ajouter un cristal d'iode. Après dissolution du magnésium, une masse épaisse cristallise petit à petit. On ajoute alors goutte à goutte du chlorure de cyanogène (11 g. 8). dissous dans 120 cm³ d'éther anhydre en maintenant la température entre 0° et + 10°. Le mélange ayant repris la température du laboratoire, est chauffé 1/4 d'heure au reflux. La première réaction est terminée.

On renverse le réfrigérant pour distiller l'éther, que l'on remplace par du toluène. Finalement le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures. Le magnésien est décomposé par la glace et 25 g. de chlorure d'ammonium. Après addition de 50 g. d'acide sulfurique dans 250 cm³ d'eau, on essore le lendemain les cristaux bruns formés (Pour les quantités indiquées, on obtient 58 g. de cristaux, soit un rendement de 67 o/o en supposant que l'on ait un sulfate neutre).

10 g. de ce produit sont chauffés avec 20 cm³ d'eau au reflux pendant 1 heure. Il se précipite une huile, qui après

(1) *C. R.*, 156, 1806, 1913

cristallisations donne 6 g. de cétone pure (rendement de 70 o/o par rapport au sel de cétimine).

Rendement global trouvé 55 o/o, identique à celui indiqué par Grignard, Courtot et Bellet.

L' $\alpha\alpha'$ -dinaphtyl-cétone est un corps blanc assez peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acétate d'éthyle. Fusion 100^0 - 101^0 (103^0 - 104^0 d'après Schmidlin et Massini) ⁽¹⁾. Grignard, Courtot et Bellet qui ont employé cette méthode les premiers, indiquent que le produit obtenu est bien identique à celui préparé par Schmidlin et Massini.

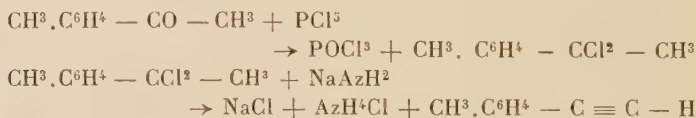
PARATOLYLACÉTYLÈNE :

Kunkel et Gotsch ⁽²⁾ l'ont obtenu par l'action du sodium métallique sur le paratolyl- $\alpha\beta$ -dichloro-éthylène en solution dans l'éther anhydre.

Gatterman ⁽³⁾ l'obtient à partir du paraméthylcinnamate d'éthyle. Sa méthode est identique à celle qui fournit le phénylacétylène à partir de l'acide cinnamique.

Possédant la méthyl-tolyl-cétone, on s'est adressé à la méthode générale de préparation des carbures acétyléniques qui consiste à partir des dérivés dihalogénés cétoniques et à leur enlever deux molécules d'hydracides soit au moyen de la potasse alcoolique, soit au moyen de l'amidure de sodium suivant la méthode de Bourguel ⁽⁴⁾ et de Meunier et Desparnet ⁽⁵⁾.

La suite des réactions est tout au moins en théorie :



⁽¹⁾ *B.*, 42, 2388, 1909.

⁽²⁾ *B.*, 33, 2656, 1900.

⁽³⁾ *A.*, 347, 359, 1908.

⁽⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.* (10), 3, 216, 1925.

⁽⁵⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 35, 442, 1924.

En pratique l'action du pentachlorure de phosphore sur les cétones n'est pas aussi simple. Dans le cas de l'acétophénone Ch. Dufraisse et Viel ⁽¹⁾ ont démontré que ce composé dihalogène ne se forme pas. Dans le cas de la méthyl-tolyl-cétone Auwers et Kiel ⁽²⁾ ont montré que l'on obtenait un composé monohalogéné éthylénique répondant à la formule $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4 - \text{CCl} = \text{CH}^2$ et qui se trouvait dans la première partie des fractions de la distillation. Bourguel ⁽³⁾ de son côté a montré la complexité de la réaction du pentachlorure de phosphore sur les cétones et a caractérisé les produits formés.

C'est sur le composé monohalogéné éthylénique que l'on a fait réagir l'amidure de sodium en employant, par molécule de composé halogéné, deux molécules d'amidure de sodium plus un excès de 20 o/o.

Sur 87 g. de pentachlorure de phosphore contenu dans un ballon de 750 cm³, 56 g. de méthyl-tolyl-cétone sont ajoutés goutte à goutte. La masse s'échauffe, se liquéfie et dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. La majeure partie de l'oxychlorure de phosphore formé est chassé dans le vide ; en distillant sous pression réduite, on recueille tout ce qui passe entre 50° et 150° sous 15 mm. soit 48 g. Une rectification donne 37 g. de produit passant entre 86° et 96° sous 12 mm. On le mélange à la température ordinaire avec 21 g. d'amidure de sodium. Le tout est porté dans un bain d'huile à 150° pendant 1/4 d'heure. Un vif dégagement d'ammoniaque se manifeste, et la boue jaunâtre restant dans le ballon est traitée par la glace, l'eau, 30 cm³ d'acide chlorhydrique et, finalement soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. L'acétylénique entraîné est extrait à l'éther,

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 32, h., 875, 1925.

⁽²⁾ *B.*, 36, 1876, 1903.

⁽³⁾ *C. R.*, 177, 823, 1923 ; *C. R.*, 178 1557, 1924 ; *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1629, 1924.

L'action du pentabromure de phosphore sur ce composé halogéné a produit un corps blanc fondant à 101° et qui n'est autre que le dibromure



déjà obtenu par Schweitzer (1). On n'a pas pu de la sorte obtenir le dérivé dihalogéné cétonique. Par contre, par l'action du pentachlorure de phosphore, nous avons obtenu un corps blanc qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 102° - 103° (bloc Maquenne) et paraît être le dérivé dichloré monobromé attendu $C^{10}H^7 - CCl^2 - CH^2Br$.

Analyse :

Matière	$NO^3AgN/10$	$SCNK\ N/10$	Trouvé $(2Cl + Br)o/o$
o g. 2846	40 cm ³	12 cm ³ 5	49,10
o g. 2614	40 cm ³	14 cm ³	49,21
(2Cl + Br) o/o pour $C^{10}H^7 - CCl^2 - CH^2Br$			49,63

Tous les essais pour enlever une molécule d'hydracide en vue d'obtenir le composé $C^{10}H^7 - CCl = CHBr$ ont échoué.

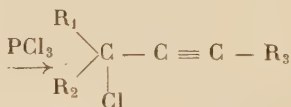
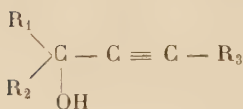
Ces essais n'ont pas été poursuivis parce que nous avons pu nous procurer par ailleurs le β naphtylacétylène. C'est un corps blanc cristallisé qui fond à 36° .

(1) B., 24, 547, 1891.

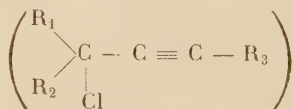
CHAPITRE II

ESSAIS DE PRÉPARATION DE RUBRÈNE DANS DIVERSES SÉRIES

Nous avons essayé d'appliquer dans diverses séries les trois réactions fondamentales, qui sont à la base de la préparation du rubrène, c'est-à-dire formation du carbinol acétylénique, transformation en éther chlorhydrique, décomposition de l'éther chlorhydrique, par la chaleur.



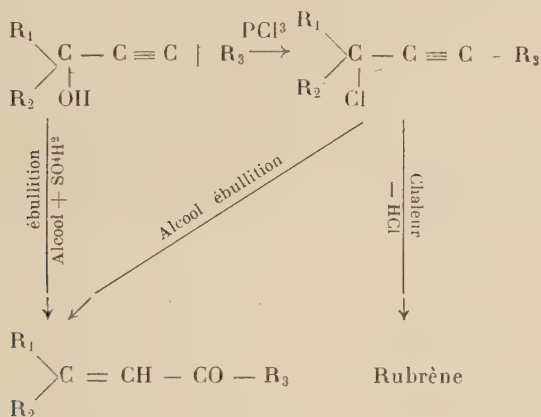
Il était très important de s'assurer que les éthers chlorhydriques obtenus par la réaction générale (carbinol + trichlorure de phosphore) avaient bien la constitution désirée



L'analyse élémentaire ne pouvait pas déceler une migration toujours à craindre dans la suite des transformations. Ce problème a été résolu par la mise en œuvre de réactions

trouvées dans le cas du diphenyl-phényléthynyl-carbinol et de son éther chlorhydrique, et, dont l'application à nos diverses séries aurait permis de reconnaître les migrations, s'il s'en était produit. D'après les travaux de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, et leurs collaborateurs ⁽¹⁾ d'une part, et de K. Meyer et K. Schuster ⁽²⁾ d'autre part, on sait que l'on peut obtenir la même cétone éthylénique en partant soit du carbinol, soit de son éther chlorhydrique. Il a été ainsi possible de reconnaître, que, les réactions ayant évolué dans le sens attendu, les corps obtenus avaient bien la constitution supposée.

Dans chaque série, on s'est donc efforcé de réaliser la suite des transformations schématisée de la façon suivante :



SUBSTITUTIONS.

La nature des trois groupements et même leurs positions respectives exercent une influence très importante sur l'orientation des réactions et, par suite, sur la possibilité d'aboutir à l'hydrocarbure.

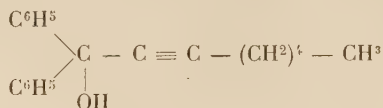
⁽¹⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 33, 934, 1923; CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*

(4) 35, 1412, 1924.

⁽²⁾ B., 55, 819, 1923.

GROUPEMENTS ALIPHATIQUES.

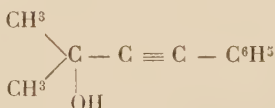
La substitution de groupements aliphatiques à la place d'un ou de plusieurs phényles du diphényl-phényléthynyl-carbinol a de suite démontré l'impossibilité d'obtenir le résultat cherché. Dans le cas du diphényl-heptynyl-carbinol



(groupement gras en R_3), le composé chloré obtenu contenait un halogène fixé avec une solidité inattendue ; alors que le chlore des éthers chlorhydriques d'alcools tertiaires est d'ordinaire très sensible à la potasse, il n'a pas été possible ici d'enlever plus de 50 o/o de chlore. La constitution de l'éther chlorhydrique, étant ainsi mise en doute, celle du carbinol se trouvait l'être également : on l'a fixée par la transformation indiquée ci-dessus en cétone éthylénique dont la constitution a été établie par une étude spéciale, dont le détail sera trouvé plus loin.

La présence d'un groupement gras en R_3 fait donc échouer la série des transformations au terme éther chlorhydrique.

Dans le cas du diméthyl-phényléthynyl-carbinol



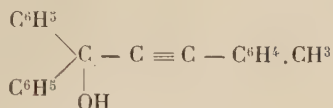
(groupement gras en R_1 et en R_2), le composé chloré liquide obtenu n'a pu être isolé à l'état pur. Comme il n'avait, lui aussi, aucune tendance à perdre de l'acide chlorhydrique, l'étude du carbinol n'a pas été poussée plus loin.

Ayant constaté ainsi l'influence défavorable des groupements aliphatiques, on a étudié l'influence des groupements aromatiques.

GROUPEMENTS BENZÉNIQUES.

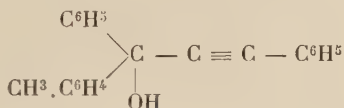
Une des radicaux phényles a été remplacé par un radical tolyle soit en R_3 , soit en R_4 ou R_2 .

Dans le cas du diphényl-paratolyléthynyl-carbinol

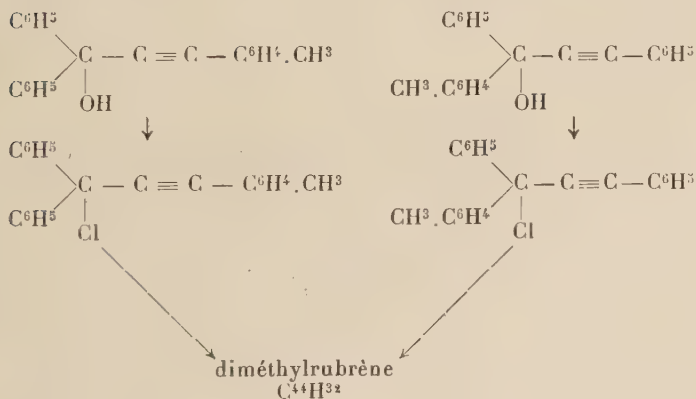


(tolyl en R_3), la suite des réactions a conduit à l'obtention du diméthyl-rubrène ne différant du rubrène lui-même que par substitution de deux groupes méthyles à deux atomes d'hydrogène.

En vue de résoudre le problème de la constitution de ces corps (voir chapitre V) il était intéressant de voir si le phényl-paratolyl-phényléthynyl-carbinol



(tolyl en R_1 (ou en R_2), ne conduirait pas au même diméthyl-rubrène.



S'il en avait été ainsi, on aurait pu conclure que :

1° La configuration générale des rubrènes n'est nullement modifiée par la permutation des deux radicaux R_2 et R_3 .

2° L'hydrogène nécessaire à l'élimination d'hydracide est pris sur le radical R_4 .

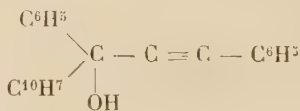
Avant nous, Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche (expériences inédites) avaient déjà tenté la préparation du diméthyl-rubrène dérivant du phényl-paratolyl-phényléthynyl-carbinol (tolyl en R_1 (ou en R_2)). Comme ils n'étaient parvenus à isoler aucun corps intermédiaire (carbinol, éther chlorhydrique) à l'état de pureté, au terme final de la suite des transformations ils n'avaient pu obtenir qu'une résine incristallisable, présentant d'ailleurs les propriétés du rubrène.

Ayant l'avantage sur nos devanciers de disposer d'amorces cristallines de l'un des rubrènes dont on pouvait supposer la formation, nous avons, d'accord avec eux, repris l'étude de cette série. Les essais d'amorçage de la résine n'ont pas réussi : il n'y a pas lieu toutefois d'en conclure qu'il ne se forme pas ici le même diméthyl-rubrène que dans le cas précédent. Il y a, en effet, très souvent une grande difficulté à faire cristalliser les solutions de rubrène pur, même avec amorçage. A plus forte raison, les essais d'amorçage peuvent échouer dans un milieu très complexe, comme celui qui renferme généralement un rubrène.

GROUPEMENTS NAPHTALÉNIQUES :

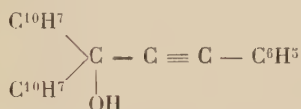
Dans les séries suivantes, la constitution du carbinol initial a été modifiée par l'introduction de groupements naphtaléniques.

Le phényl- α -naphtyl-phényléthynyl-carbinol.



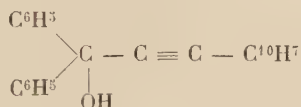
(naphtyl en R_1 (ou R_2)) a conduit par le processus habituel à l'obtention d'une résine incristallisable présentant certains des caractères du rubrène (fluorescence, coloration, diminution de la fluorescence par exposition du soleil). Ces constatations conduisent à admettre la formation d'un hydrocarbure semblable au rubrène qui, noyé dans des produits de réactions secondaires, ne pouvait pas cristalliser.

L' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényléthynyl-carbinol.



(naphtyl en R_1 et en R_2) a conduit à l'obtention d'une résine incristallisable, ne présentant plus d'une façon certaine les caractères du rubrène.

A la suite des observations que l'on pouvait faire au sujet du rubrène et du diméthyl-rubrène, il pouvait paraître indispensable pour obtenir le résultat cherché, que les deux radicaux R_1 et R_2 fussent tous deux des phényles, le radical R_3 pouvant être un naphtyle. Le dibenzo-rubrène a été en effet, obtenu à partir du diphenyl- β -naphtyléthynyl-carbinol



(naphtyl en R_3).

En résumé, il semble d'après nos expériences, pour l'obtention de rubrènes, que :

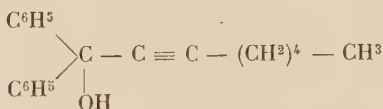
1^o les groupements aliphatiques soient défavorables quel-
les que soient les positions qu'ils occupent ;

2^o les groupements naphthaléniques soient moins favo-
rables que les benzéniques, sauf en position R_3 .

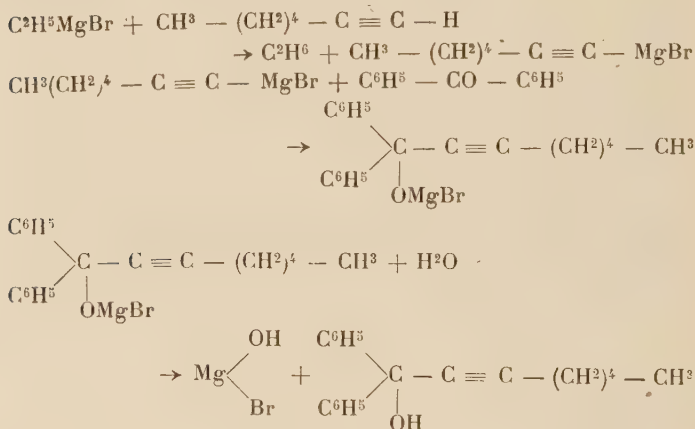
3^o Les conditions les plus favorables à la séparation d'un
rubrène cristallisé paraissent être réalisées quand il y a un
phényle en R_1 et R_2 .

A. — CARBINOLS ACÉTYLÉNIQUES A RADICAUX ALIPHATIQUES

Diphényl-heptinyl-carbinol :



Préparation. — En faisant réagir l'heptine (1) sur le bromure d'éthyl-magnésium, on obtient le bromure d'heptine-magnésium que l'on condense avec le benzophénone (2). L'hydrolyse du composé bromomagnésien donne le carbinol cherché. On a en effet les réactions suivantes :



Mode opératoire. — L'appareil employé est composé d'un matras surmonté d'un moteur électrique en relation avec un agitateur contenu dans le matras, d'une ampoule à brome et d'un bon réfrigérant. On empêche la libre communication avec l'air extérieur, en mettant un joint de mercure autour de l'agitateur central.

(1) *Heptine* : Liquide. Eb : 100°-101°.

(2) *Benzophénone* : Produit blanc fondant à 49°.

L'appareil étant parfaitement sec, on prépare le bromure d'éthyle-magnésium à partir de 2 g. de magnésium et 11 g. de bromure d'éthyle. — De l'heptine (9 g. 6) dilué dans un peu d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte en agitant constamment. — Chaque introduction provoque un dégagement d'éthane.

L'appareil est alors chauffé légèrement (reflux d'éther) jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis refroidi à la température ordinaire. La benzophénone (19 g.) dissoute dans l'éther anhydre est introduite par petites portions : la solution que l'on n'a pas cessé d'agiter se colore en violet. — Après chauffage au reflux pendant 1 heure, le magnésien est décomposé par la glace, un mélange d'eau et d'acide sulfurique. La solution éthérée, décantée, lavée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre, est concentrée et l'huile obtenue est distillée sous pression réduite.

Sous 2 mm. on a obtenu 12 g. de produit passant entre 184° et 185° . Les 9 g. de portion de tête passant entre 138° et 184° étaient uniquement composés de benzophénone. — Dans l'éther, on récupère l'heptine qui n'a pas réagi.

Rendement 43 o/o par rapport à l'heptine mis en œuvre.

Analyse : I. Subs. : 0 g. 2953 ; H^2O : 0 g. 2135 ; CO^2 : 0 g. 9365.
II. Subs. : 0 g. 2425 ; H^2O : 0 g. 1770 ; CO^2 : 0 g. 7652. H o/o trouvé : 8,05 et 8,16. C o/o trouvé : 86,49 et 86,06. Théorie pour $C^{20}H^{22}O^1$: H o/o = 7,97 ; C o/o : 86,27.

Propriétés. — Le diphenyl-heptinyl-carbinol est un liquide jaune clair, visqueux, bouillant à 179° - 180° sous 1 mm.

Indice de réfraction : $N_{20}^D = 1,5599$; $N_{187}^D = 1,5607$.

Densité : à 20° : 1,0228, à 24° : 1,0196.

Réfraction moléculaire : 87,87 (formule de Lorentz).

Somme des réfractions atomiques : 86,87.

Action du trichlorure de phosphore sur le diphényl-heptynyl-carbinol.

Voici la technique adoptée après les essais de mise au point :

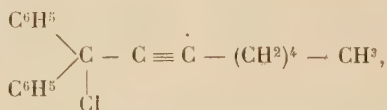
Sur 12 g. de diphényl-heptynyl-carbinol dissous dans environ 20 cm³ d'éther de pétrole anhydre (Eb. : 40°-50°), on verse goutte à goutte une solution de 4 g. de trichlorure de phosphore dans 20 cm³ d'éther de pétrole anhydre, en maintenant la température entre 0° et 10°. Après un repos de 3 heures à la température ambiante, on traite par l'eau pour détruire l'excès de trichlorure de phosphore. On distille enfin la liqueur éthérée après l'avoir préalablement lavée au carbonate acide de sodium et séchée.

Sous 2 mm. passe entre 172° et 175° une huile jaune ambrée (rendement 84 o/o) que l'on rectifie.

Analyse : I. Subst. : 0 g. 7040; poids AgCl : 0 g. 3225; Cl o/o : 11,33. II. Subst. : 0 g. 6945; poids AgCl : 0,3175; Cl o/o : 11,31. III. Subst. : 0 g. 6133; poids AgCl : 0 g. 2810; Cl o/o 11,33. IV. Subst. : 0 g. 5704; poids AgCl : 0,2621; Cl o/o : 11,36. Cl o/o calculé pour C²⁰H²¹Cl : 11,95.

La teneur en chlore n'avait pas tout à fait la valeur théorique calculée pour l'éther chlorhydrique attendu, mais l'écart était assez faible pour que l'on puisse l'attribuer à la présence d'une petite quantité d'impureté.

Si dans cette opération, il s'est formé l'éther chlorhydrique



il serait très stable, puisqu'il a pu être rectifié plusieurs fois; il serait donc pour le point de vue envisagé totalement différent de l'éther chlorhydrique du diphényl-phényléthynyl-carbinol, vu que ce dernier non seulement n'est pas distil-

lable, mais sous l'action de la chaleur se décompose avec perte totale de son halogène sous forme d'hydracide.

De plus le chlore était fixé avec une solidité inattendue ainsi qu'il ressort de l'expérience suivante : 5 g. de ce composé halogéné ont été traités par 3 g. 5 de potasse (théorie 1 g.). Avec 15 cm³ d'alcool et chauffés au reflux pendant 5 heures ; 50 o/o de l'halogène ont été retrouvés à l'état de chlorure de potassium.

Le produit épuisé à l'éther distillait entre 162° et 170° sous 1 mm. 5. Son indice de réfraction était à 21° de 1.600 environ). Dans les portions de tête du produit distillé précédemment, nous avons trouvé encore 8,57 o/o de chlore et dans les portions suivantes 6,92 o/o.

Action du pentachlorure de phosphore sur le diphényl-heptinyl-carbinol.

Selon toute vraisemblance, le corps obtenu dans la réaction précédente, n'était pas l'éther chlorhydrique, aussi a-t-on essayé de le préparer par l'action du pentachlorure de phosphore sur le diphényl-heptinyl-carbinol.

A 1 g. 5 de carbinol dissous dans la ligroïne 70°-80° est ajoutée goutte à goutte une suspension de 1 g. 12 de pentachlorure de phosphore dans la ligroïne, en modérant la réaction (refroidir dans la glace fondante). Après deux heures de contact, à la température ordinaire, on lave à l'eau, détruit l'excès d'acidité avec du carbonate acide de sodium, sèche sur sulfate de sodium, chasse la ligroïne et distille. — Sous 2 mm. 5 passe à 178° une huile (rendement 50 o/o) qui a semblé identique au produit obtenu précédemment.

ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DU CARBINOL :

Les divers essais infructueux, en vue d'obtenir un éther chlorhydrique qui soit facilement saponifiable, mettait en cause la constitution du carbinol primitif. La méthode

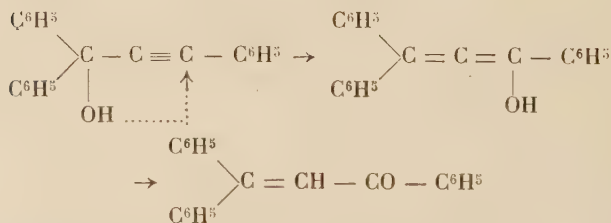
employée est pourtant celle qui a permis à Iotsich de préparer le diphényl-phényléthinyl-carbinol, le diméthyl-heptinyl-carbinol, diméthyl-phényl-éthinyll-carbinol ⁽¹⁾ et qui a été, de plus, employée avec succès dans un certain nombre de cas au cours de ce travail.

Un dosage approximatif de l'hydroxyle a été fait de la façon suivante : Sur un excès d'iodure de méthyl-magnésium, 1 g. 238 de carbinol donne 190 cm³ de gaz à 18° sous 766 mm. Ce volume corrigé de la tension de vapeur d'éther donne 88 cm³ alors que le volume théorique attendu était 98 cm³. C'est, une approximation suffisante vu le peu de précision de la méthode.

La présence d'un hydroxyle n'étant plus guère douteuse, on pouvait craindre que, pour des raisons insoupçonnées, la structure du carbinol ne fût pas celle qu'on attendait. — Il était très important d'être renseigné à ce sujet d'une façon certaine.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. Mackall ⁽²⁾ ont montré que le diphényl-phényléthinyl-carbinol chauffé en présence d'acide sulfurique dans l'alcool ordinaire donne quantitativement un corps jaune, qui a été identifié par K. Meyer et K. Schuster ⁽³⁾ avec une cétone éthylénique déjà préparée par Kohler ⁽⁴⁾. Cette réaction pouvait s'expliquer par deux mécanismes.

1° Migration d'un OH :

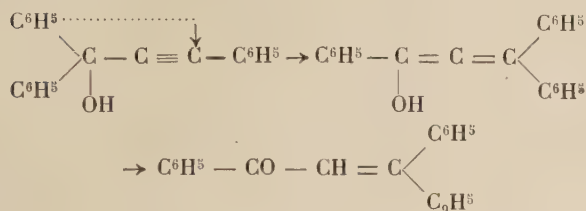


⁽¹⁾ *Journ. russ. phys. chim. soc.*, 34, 100, 1902. *Bull. soc. chim.*, (3) 28.923, 1902.

⁽²⁾ *Bull. soc. chim.*, 33.934, 1923.

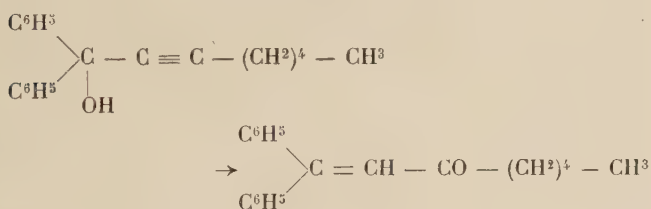
⁽³⁾ *B.*, 55.819, 1922.

⁽⁴⁾ *Am.*, 33.41, 1905.

2^o Migration d'un C⁶H⁵ :

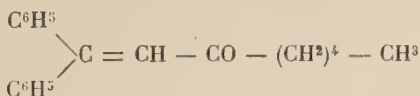
Meyer et Schuster ont démontré qu'il s'agissait d'une migration d'un hydroxyle, en réalisant l'isomérisation du bis-para-chloro-phényl-phényléthynyl-carbinol en β benzoyl $\alpha\alpha'$ parachlorophényl-éthylène. Ce mécanisme a de plus été vérifié par M. Badoche (¹) dans le cas du phényl-paratolyl-phényléthynyl-carbinol.

D'après le même processus, le diphenyl-heptynyl-carbinol doit donner le diphenyl-caproyl-éthylène.



C'est ce que nous avons vérifié en mettant en évidence dans le composé obtenu d'une part la liaison éthylénique, d'autre part la fonction cétone et, enfin en situant la liaison éthylénique par une coupure de la molécule.

Le diphenyl-caproyl-éthylène :



Préparation par transformation isomérique du diphenyl-heptynyl-carbinol. — 23 g. 500 de carbinol sont dissous

(¹) *Bull. soc. chim.* (4) 43.337, 1928.

dans un mélange préalablement refroidi de 150 cm³ d'alcool éthylique et 20 cm³ d'acide sulfurique à 66° Baumé. Le mélange, chauffé au reflux pendant 2 heures, est traité par l'eau, puis épuisé à l'éther.

La solution étherée, lavée, séchée, est concentrée et le résidu distillé donne sous 1 mm. 5 à 175°-178° un produit jaune paille, liquide à la température ordinaire (rendement 91 o/o).

La purification pratiquement impossible par rectification, a été au contraire réalisée aisément par la méthode de cristallisation à basse température de Ch. Dufraisse (1).

Analyse : I. Subs. : 0 g. 3763; H²O : 0 g. 2709; CO² : 1 g. 1920. II. Subs. 0 g. 3390; H²O : 0 g. 2437; CO² : 1 g. 0725; H o/o trouvé : 8,05 et 8,04; C o/o trouvé : 86,39 et 86,28. Calculé pour C²⁰H²²O¹ : C o/o, 86,27 et H o/o : 7,97.

Propriétés : Le diphenyl-caproyl-éthylène, qui n'avait pas encore été décrit, est un liquide jaune paille, visqueux. Il se solidifie à + 7° + 8°, il bout à 173° sous 1 mm.

Indice de réfraction : N^D₈₀₈ = 1,5825; N^D₂₀₀₁ = 1,5813

Densité à 18°5 = 1,0193, à 27° = 1,0134.

Réfraction moléculaire : 91,10 (formule de Lorentz).

Somme des réfractions atomiques : 86,90.

Action du brome. — A une solution sulfocarbonique, refroidie à — 15° de cétone éthylénique (0 g. 5440), on a ajouté peu à peu une solution sulfocarbonique de brome à 0,01458 de Br par cm³ jusqu'à coloration persistante, soit 21 cm³.

(Théorie pour la liaison éthylénique = 21 cm³ 4 — soit 98 o/o).

Le dibromure formé est instable et se décompose avec

(1) *Ann. chim. phys.* (9), 17 145, 1922.

perte d'acide bromhydrique, le produit de transformation n'a pas cristallisé.

Semi-carbazone. — A 2 g. de cétone éthylénique en solution dans un peu d'alcool ordinaire, on ajoute 0 g. 9 de chlorhydrate de semi-carbazide et 0 g. 6 d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau. On ajoute une quantité d'alcool suffisante pour rendre homogène la solution (120 cm³ environ) on abandonne le tout à la température ordinaire. Au bout de 15 jours on essore les cristaux obtenus et, en traitant la liqueur hydro-alcoolique par l'eau, on en précipite une nouvelle quantité, soit au total de 1 g. 9 (rendement 83 o/o).

Après 3 cristallisations dans l'alcool, précédées de lavages au mortier, on obtient un produit blanc qui jaunit assez rapidement à l'air. Fusion : 129°-130°.

Ce corps est bien la semi-carbazone ; tout d'abord il ne correspond qu'à une molécule de semi-carbazide comme le montre l'analyse :

Substance	Volume d'azote		N o/o
—	—	—	—
0 g. 2215	24,8 cm ³ à 19°5	745 mm. 5	12,52
0 g. 2088	23,7 cm ³ à 20°	754 mm. 3	12,78
Calculé pour C ²¹ H ²² ON ³			12,53

D'autre part, il n'y a pas eu cyclisation en pyrazoline comme le montre la facile hydrolyse avec retour aux constituants. A cet effet, 0 g. 500 de produit pur ont été chauffés pendant une heure et demie à reflux avec 40 cm³ d'acide sulfurique à 15 o/o. L'huile obtenu après épuisement à l'éther et traitements habituels, distillait entre 165° et 168° sous 0 mm. 5 (rendement 70 o/o). L'indice du produit était à 19°5 = 1,5805, donc très voisin de celui de la cétone primitive. De plus, ce produit se combinait de nouveau avec la semi-carbazide pour donner un produit blanc cristallisé fondant à 129°, donc identique au produit d'action de la semi-carbazide sur la cétone primitive.

L'action de la semi-carbazide à chaud pouvait donner peut-être le produit cyclisé (pyrazoline cyclique). En partant des mêmes quantités que précédemment, après une heure et demie de chauffage, puis traitements habituels, nous avons obtenu au bout de 2 cristallisations 0 g. 200 de produit fondant à 127°-128°. La semi-carbazone se forme aussi bien à chaud qu'à la température ordinaire.

Oxime. — On mélange 5 g. de cétone éthylénique, 1 g. 3 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1 g. 5 d'acétate de soude. Au bout de 15 jours on recueille 1 g. 5 de produit et en étendant d'eau la liqueur hydro-alcoolique, on obtient une huile qui après lavages à l'alcool donne 1 g. de produit cristallisé (rendement 50 o/o). Après deux cristallisations dans l'alcool précédées de lavages, on a un produit blanc. Fusion : 83°-84°.

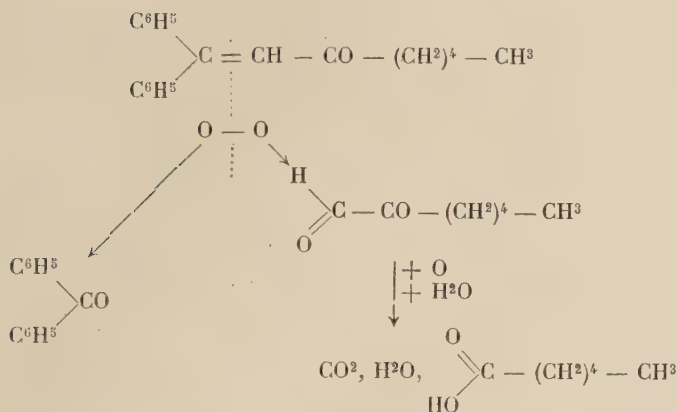
Analyse :

Substance	Volume d'azote	N o/o
0,5887	25 cm ³ 2 à 19° sous 758,8	4,85
0,5730	24 cm ³ 3 à 19° sous 756	4,81
Théorie pour C ²⁰ H ²³ ON		4,77

Il n'est donc entré en réaction qu'une seule molécule d'hydroxylamine.

Essais d'hydrolyse de l'oxime. — Par chauffage au reflux de 0 g. 500 de produit avec 40 cm³ d'acide sulfurique à 15 o/o pendant une heure et demie la presque totalité du produit inaltéré (soit 0 g. 400) a été retrouvée après traitements habituels.

Oxydation du diphenyl-caproyl-éthylène. — L'essai au brome et la formation de la semi-carbazone et de l'oxime ont montré que nous avons une cétone éthylénique. La constitution a été déterminée par une oxydation.



Le permanganate en solution acétonique a donné les meilleurs résultats. A 2 g. de cétone éthylénique dissous dans 100 cm³ d'acétone ordinaire, on ajoute par petites portions 16 g. de permanganate de potassium finement pulvérisé en modérant autant que possible l'échauffement qui se produit.

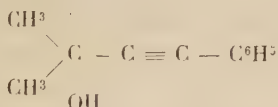
Au bout de 12 heures, après avoir ajouté 40 cm³ de soude normale, on entraîne à la vapeur d'eau. On a obtenu de cette façon 1 g. 200 de benzophénone (fusion 46°) soit un rendement de 90 o/o. On essore avec soin le bi-oxyde de manganèse formé; la liqueur obtenue additionnée d'acide sulfurique en léger excès est épuisée à l'éther. On obtient ainsi 0 g. 650 d'un produit passant à 102°-104°5 sous 15 mm.

Ce produit n'est pas l'acide caproïque attendu, il distille entre 160° et 190° (point d'ébullition de l'acide caproïque 205°) et ne cristallise pas, après refroidissement à -15°, même après amorçage avec des cristaux d'acide pur (point de fusion de l'acide pur -1°5). Par rectification sous 12 mm., on a fait deux portions dans lesquelles on a dosé l'acidité (solution de baryte N/10 × 1,11).

a) La portion de tête : Eb. 96°-101° sous 12 mm. Pour 0 g. 0928 il a fallu 7 cm³ 7 ce qui correspondrait à 0 g. 0985 d'acide caproïque.

binol ayant bien la formule supposée, nous n'avons pas obtenu l'éther chlorhydrique correspondant. Le dérivé chloré obtenu n'avait pas en effet, les propriétés de l'éther chlorhydrique recherché, et possède une constitution encore inconnue.

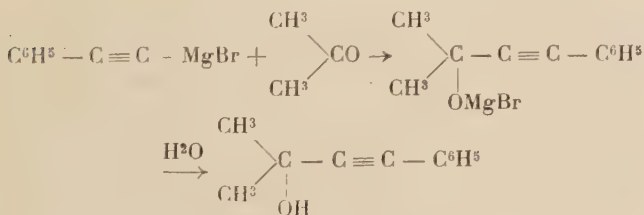
Diméthyl-phényléthinyl-carbinol.



La substitution en R_3 du radical aromatique C^6H^5 par un radical aliphatique a produit dans l'allure des réactions envisagées les changements précédemment décrits.

Dans les expériences qui suivent, ce sont les radicaux R_2 et R_2 qui ont été remplacés par deux restes aliphatiques CH^3 .

Préparation : Le diméthyl-phényléthinyl carbinol a été préparé suivant la méthode décrite par Iotsich ⁽¹⁾ : action du bromure de phényl-acétylène ⁽²⁾-magnésium sur l'acétone.



Mode opératoire (voir description page 20).

A partir de 12 g. de magnésium, 55 g. de bromure d'éthyle, 59 g. de phénylacétylène et 30 g. d'acétone, on obtient, après traitements habituels, 49 g. de produit cristallisé (rendement

⁽¹⁾ *Journ. phys. chem. Russ.*, 34, 100, 102, 1902.

⁽²⁾ Phénylacétylène : liquide : Eb. 56° sous 35 mm.

55 o/o) que l'on purifie par lavages et cristallisations dans la ligroïne.

Le diméthyl-phényléthynyl-carbinol est un corps cristallisé en aiguilles blanches fondant à 55°-56°.

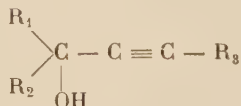
Action du trichlorure de phosphore sur le diméthyl-phényléthynyl-carbinol. — Sur 12 g. de carbinol dissous dans environ 10 cm³ d'éther anhydre, on verse goutte à goutte une solution de 4 g. de trichlorure de phosphore dans 10 cm³ d'éther anhydre. Le mélange, étant revenu à la température du laboratoire, est repris par l'eau glacée. On distille enfin la liqueur éthérée après l'avoir préalablement lavée au carbonate acide de sodium et séchée. Malgré de nombreuses rectifications successives, il n'a pas été possible d'obtenir un produit pur : c'est ainsi qu'après 7 rectifications, il ne restait que quelques grammes d'un produit passant entre 76° et 79° sous 1 mm. 2. La teneur en halogène a démontré que ce produit n'était pas pur :

Subst.	NO ³ Ag N/10	SCNK N/10	Cl o/o
0 g. 2417	20 cm ³	8 cm ³ 6	16,7
Calculé pour C ¹¹ H ¹¹ Cl			19,86

Ces recherches n'ont pas été poussées plus loin ; le composé halogéné obtenu (qu'il soit l'éther chlorhydrique ou non) n'ayant jamais perdu d'acide chlorhydrique pendant la distillation, serait stable à la chaleur.

CONCLUSION.

Dans un carbinol de formule

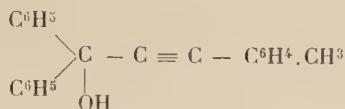


l'introduction d'un groupement gras semble empêcher la

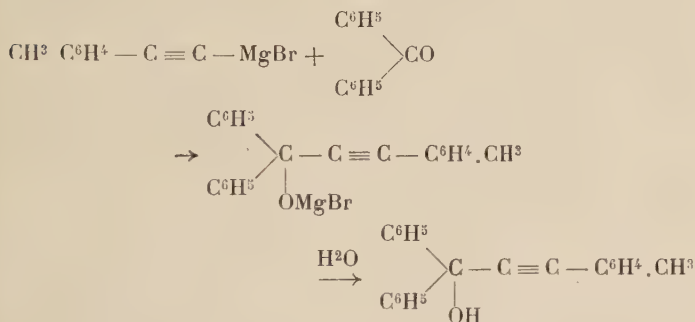
formation d'un hydrocarbure du genre rubrène par le seul procédé actuellement décrit de la préparation de ce corps.

B. — CARBINOLS ACÉTYLÉNIQUES A RADICAUX BENZÉNIQUES

Diphényl-paratolyléthynyl-carbinol.



Préparation. — On fait réagir le bromure de paratolyl-acétylène magnésien sur la benzophénone. On a les réactions :



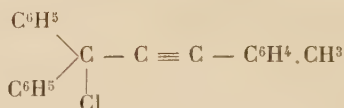
Mode opératoire (voir description page 20).

A partir de 2 g. 93 de magnésium, 13 g. de bromure d'éthyle, 14 g. de paratolyl-acétylène et 21 g. de benzophénone, on obtient après traitements habituels, une huile qui, lavée à la ligroïne (80°-100°) cristallise. Après des lavages et des cristallisations dans la ligroïne, on obtient 22 g. de cristaux blancs (rendement : 62 o/o) fondant à 68°-69°.

Analyse : I. Subst. : 0 g. 2938; H²O : 0 g. 1620; CO² : 0 g. 9537.
II. Subst. : 0 g. 2970; H²O : 0 g. 1630; CO² : 0 g. 9638; H o/o trouvé : 6,17 et 6,14; C o/o trouvé : 88,53 et 88,50. Calculé pour C²²H¹⁸O : H o/o = 6,08; C o/o = 88,55.

Remarques. — Les ligroïnes de cristallisation ont laissé déposer spontanément deux sortes de cristaux : des prismes fondant à 68° et des aiguilles fondant à 68°5 (bloc Maquenne), ce carbinol pouvait peut-être se présenter sous deux formes polymorphiques). Le point de fusion de ce mélange étant de 68°, nous étions bien en présence du même corps.

Ether chlorhydrique du diphenyl-paratolyléthynyl-carbinol.



Dans un matras en pyrex muni d'un système d'agitation, d'une ampoule à robinet et d'un thermomètre, 9 g. de carbinol bien sec et pulvérisé sont mis en suspension dans 40 cm³ d'éther de pétrole anhydre (Eb. 40°-50°). On abaisse la température à + 4° au moyen d'un bain de glace fondante, et l'on ajoute goutte à goutte, par l'ampoule à robinet, 1 g. 4 de trichlorure de phosphore dans 10 cm³ d'éther de pétrole anhydre en évitant une élévation notable de température. — L'addition étant terminée, l'agitation est maintenue un quart d'heure. — A ce moment le produit est essoré rapidement, lavé au mortier avec une solution de carbonate acide de sodium, puis à l'eau. Pour le purifier, on le dissout dans l'éther (250 cm³ pour les quantités indiquées), on sépare l'eau s'il y a lieu, on filtre et après avoir ajouté 25 cm³ d'alcool, on concentre le tout dans le vide jusqu'à faible volume (25 cm³ environ). On obtient ainsi un produit blanc qui, essoré et séché, fond à 130°-131° (bloc Maquenne) en se décomposant. A partir des quantités indiquées, on obtient 8 g. 5 d'éther chlorhydrique, soit un rendement de 88 o/o.

Quand, après la première cristallisation, le produit n'est pas parfaitement blanc, une seconde cristallisation dans les mêmes conditions suffit pour avoir un produit blanc et pur.

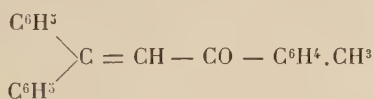
Dosage du chlore, traitement à la potasse alcoolique et dosage volumétrique par la méthode Charpentier Volhard.

Substances	NO ³ Ag N/10 × 1,0036	SCNK N/10 × 1,0137	Cl o/o
—	—	—	—
o g. 6505	40 cm ³	20 cm ³	10,83
o g. 6955	40 cm ³	19 cm ³ 2	10,58
Calculé pour C ²² H ¹⁷ Cl :			11,21

Action de la chaleur sur l'éther chlorhydrique du diphenyl-paratolyléthiny-carbinol : le diméthyl-rubrène :

Par action de la chaleur sur cet éther chlorhydrique, il se forme un hydrocarbure coloré en rouge orangé présentant toutes les particularités du rubrène : le diméthyl-rubrène (l'étude détaillée de cette réaction sera faite dans la troisième partie).

Le diphenyl-paraméthyl-benzoyl-éthylène :



Préparation à partir du diphenyl-paratolyléthiny-carbinol. — En dissolvant ce carbinol dans un mélange préalablement refroidi d'alcool et d'acide sulfurique (alcool à 10 o/o d'acide) et en chauffant au reflux pendant 2 heures, on obtient un produit cristallisé jaune qui fond à 74°-75°.

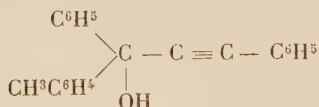
Analyse : Subst. : o g. 3067; H²O : o g. 1686; CO² : o g. 9950.
 Trouvé : H o/o : 6,15; C o/o : 88,48, Calculé pour C²²H¹⁸O :
 H o/o : 6,08; C o/o : 88,55.

Préparation à partir de l'éther chlorhydrique du diphenyl-paratolyléthiny-carbinol. — Par ébullition de l'éther chlorhydrique avec l'alcool, on obtient un corps jaune, qui après cristallisations dans l'alcool fond à 74°-75°.

Analyse : Subst : 0 g. 3194; H²O : 0 g. 1752; CO² : 1,0369.
 Trouvé : H o/o : 6,13; C o/o : 88,54. Calculé pour C²²H¹⁸O : H o/o : 6,08; C o/o : 88,55.

Par analogie avec ce qui a été dit (p. 24) on obtient de cette façon le diphényl-paraméthyl-benzoyl-éthylène,* cétone éthylénique non encore décrite.

Phényl paratolyl-phényléthinyl-carbinol.



Il n'a pas été possible d'obtenir le carbinol cristallisé :

a) soit par la méthode employée par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche : action du bromure de phényl-acétylène magnésium sur le paratolyl-phényl-cétone ⁽¹⁾.

b) soit par une méthode qui avait réussi dans un autre cas : action du parabromotoluène-magnésium sur le benzoyl-phényl-acétylène ⁽²⁾.

L'éther chlorhydrique n'a pu être isolé, mais par action de la chaleur a donné une résine présentant les caractères énumérés du rubrène ; par suite des impuretés venant des préparations du carbinol et de l'éther chlorhydrique il a été impossible d'isoler le produit cristallisé.

De plus, les essais d'amorçage avec le diméthyl-rubrène obtenu précédemment n'ont pas permis d'atteindre ce résultat.

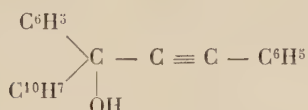
⁽¹⁾ *Paratolyl-phényl-cétone*. — Produit cristallisé blanc fondant à 55°-56°.

⁽²⁾ *Benzoyl-Phényl acétylène*. — Préparé par la technique indiqué par Ch. DUFRAISSE. *Ann. Chim. Phys.*, 91, 17, 140 (1922). C'est un corps blanc fondant à 49°.

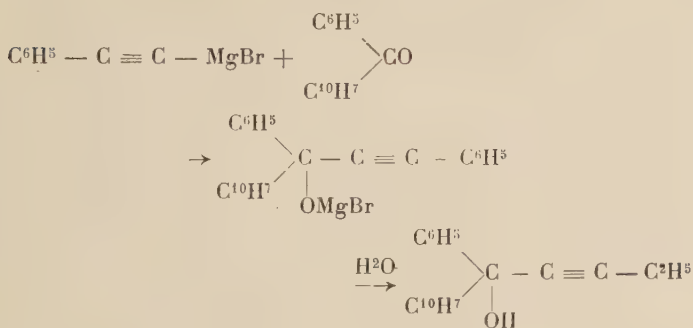
C. — CARBINOLS ACÉTYLÉNIQUES A RADICAUX NAPHTALÉNIQUES

Les groupes phényles du diphenyl-phényléthinyl-carbinol ont été remplacés par 1 ou 2 restes naphtaléniques. D'abord un seul en R_1 , puis deux en R_1 et R_2 , et enfin un seul en R_3 .

Phényl et naphtyl-phényléthinyl carbinol.



Première méthode de préparation. — Action du bromure du phényl-acétylène-magnésium sur la phényl- α naphtyl-cétone :



Mode opératoire (voir description page 20).

A partir de 4 g. 8 de magnésium, 22 g. de bromure d'éthyle, 20 g. de phényl-cétone, on obtient après traitements habituels 40 g. de produit cristallisé blanc (rendement 90 o/o).

Deuxième méthode de préparation. — Action de l' α -bromo-naphthalène-magnésium, sur le benzoyl-phényl-acétylène.

se précipite 10 g. de produit que l'on purifie par dissolutions et précipitations successives comme précédemment (voir page 34).

L'éther chlorhydrique du phényl- α naphthyl-phényléthynyl-carbinol est un produit blanc qui fond en se décomposant à 130°-131° (bloc Maquenne). C'est un produit extrêmement altérable qui ne peut être conservé quelques heures sans se décomposer avec perte d'acide chlorhydrique.

Dosage de chlore :

Subst.	$\text{NO}_3\text{Ag N/10} \times 1,0036$	$\text{SCNK N/10} \times 1,0137$	Cl o/o
—	—	—	—
0 g. 7865	40 cm ³	18 cm ³ 1	9,86
0 g. 8795	40 cm ³	15 cm ³ 4	9,91
Calculé pour $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Cl}$:			10,05

Action de la chaleur sur l'éther chlorhydrique du phényl- α naphthyl-phényléthynyl-carbinol. — Par l'action de la chaleur ce produit se décompose avec perte d'acide chlorhydrique. On obtient une résine qui présente certains des caractères du rubrène.

1° Les solutions de cette résine manifestent toutes une fluorescence très forte ;

2° Ces solutions sont très fortement colorées et par dilutions convenables présentent par transparence une couleur rouge ;

3° Ces solutions diluées par exposition au soleil perdent leur fluorescence, mais restent néanmoins *toujours* colorées.

Devant ces indications, on peut admettre la formation d'un corps semblable au rubrène ; mais, sans doute noyé dans les produits de réactions secondaires, cet hydrocarbure ne pouvait pas cristalliser. Ces décompositions se faisaient dans des tubes à essai, tantôt brutalement (flamme du bec Bunsen) et rapidement (quelques secondes), tantôt doucement (bain d'huile à 130°-150°-200°) et lentement (quelques heures).

Quelquefois, l'opération se faisait sous pression réduite de 22 mm. dans le tube à essai, de façon à éliminer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation ; d'autres fois, à la pression atmosphérique. On a opéré en présence de solvants à point d'ébullition élevé (xylène, penta-chloréthane) de façon à avoir une température constante.

Certains corps étrangers ont été essayés, soit à dose massive, soit à dose catalytique : la quinoléine, l'aniline, la chaux, la baryte, la strontiane, la soude, la potasse, l'oxyde de fer, le carbonate de soude, le carbonate d'ammonium, l'ammoniaque gazeux, — sous pression ordinaire ou sous pression réduite. Chaque fois, on constatait le départ d'acide chlorhydrique, sans qu'il soit possible d'obtenir autre chose qu'une résine, présentant les caractères énumérés précédemment.

Il n'a pas été possible de faire cristalliser un produit même par évaporation lente d'une solution dans de larges tubes, en employant successivement l'éther, le bromure d'éthyle, le sulfure de carbone, le benzène, l'oxyde d'amyle.

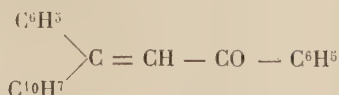
Dans le cas où la décomposition n'était que partielle, on retrouvait un produit blanc cristallisé entouré de résines colorées (probablement éther chlorhydrique inaltéré).

Dans tous ces essais on a fait varier :

La température de 100° à 200° ; la pression : soit la pression ordinaire, soit un vide de 22 mm. ; la durée de chauffage : de quelques minutes à quelques heures ; la présence de corps étrangers : solvants ou point d'ébullition élevé, corps basiques en dose variable.

Un corps cristallisé analogue au rubrène n'a pu être isolé.

L'éther chlorhydrique était cependant bien d'une constitution analogue à celle de l'éther chlorhydrique qui conduit au rubrène, ainsi qu'on a pu s'en assurer par la réaction suivante.

Le phényl- α naphtyl-benzoyl-éthylène :

Action de l'alcool sur l'éther chlorhydrique du phényl- α naphtyl-phényléthynyl-carbinol. — Par ébullition pendant deux heures avec l'alcool, cet éther chlorhydrique donne un corps jaune cristallisé, qui après purification par cristallisations dans l'alcool fond à 107°-108°. Par analogie avec ce qui se produit dans le cas du diphényl-phényléthynyl-carbinol, ce corps doit être une cétone éthylénique : le phényl- α naphtyl-benzoyl-éthylène.

Analyse : I. Subst. : 0 g. 3331; H²O : 0 g. 1639; CO² : 1 g. 0932. II. Subst. : 0 g. 3240; H²O : 0 g. 1638; CO² : 1 g. 0640; H o/o : 5,50 et 5,65; C o/o : 89,50 et 89,56. Calculé pour C²⁵H¹⁸O : H o/o : 5,43; C o/o : 89,78.

Par suite de la double liaison, cette cétone peut exister sous deux formes stéréochimiques. L'examen microscopique n'a montré qu'une forme.

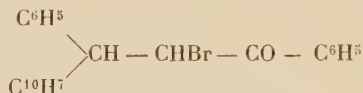
Cette même cétone pouvait être préparée en chauffant le phényl- α naphtyl-phényléthynyl-carbinol avec une solution alcoolique sulfurique. A différentes reprises cette isomérisation a été essayée, chaque fois une résine cristallisable a été obtenue qui a refusé de s'amorcer avec la cétone précédemment décrite.

On aurait pu supposer que, dans cette deuxième réaction, se seraient formés tous les deux isomères prévus par la théorie dans des proportions telles qu'ils se dissolvent mutuellement en un mélange incristallisable à la température ordinaire. Cette hypothèse est peu vraisemblable d'après les travaux de Ch. Dufraisse et ses collaborateurs (1).

(1) CH. DUFRAISSE. *Ann. Chim.* (9), 17, 138, 158, 1922; CH. DUFRAISSE et H. MOUREU, *C. R.*, 178, 573, 1924. *C. R.*, 180, 1946, 1925; *Bull. soc. chim.* 35, 676, 1924; CH. DUFRAISSE et GÉRALD, *Bull. Soc. chim.*, 31, 1285, 1922; CH. DUFRAISSE et A. GILLET, *C. R.*, 178, 948, 1924, *Ann. chim.*, 6, 295, 1926; CH. DUFRAISSE et R. CHAUX, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 443, 1926, M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 337, 1928.

La proportion relative des deux isomères éthyléniques dépend beaucoup plus de leur constitution chimique que de la nature des réactions qui leur donne naissance. En conséquence, on doit obtenir à peu près les mêmes proportions relatives des deux isomères éthyléniques quelles que soient les réactions qui servent à les préparer. — Ici, l'isomérisation du carbinol devait donner à peu près le même mélange que l'hydrolyse de l'éther chlorhydrique et par suite une proportion de l'isomère fondant à 108° telle qu'il cristallise facilement. Il est à supposer que la réaction de l'acide sulfurique sur le carbinol n'a pas pris la tournure habituelle et qu'il s'est formé un produit autre que la cétone attendue.

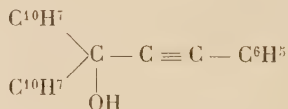
Une anomalie semblable a été retrouvée également dans les essais suivants engagés en vue d'obtenir la même cétone éthylénique par une autre voie. Le composé encore inconnu



a été préparé en employant une méthode indiquée par Kohler et Johnstin ⁽¹⁾ : Fusion : 198°-199°, Br o/o trouvé : 19,23 et 19,15. Calculé : 19,25.

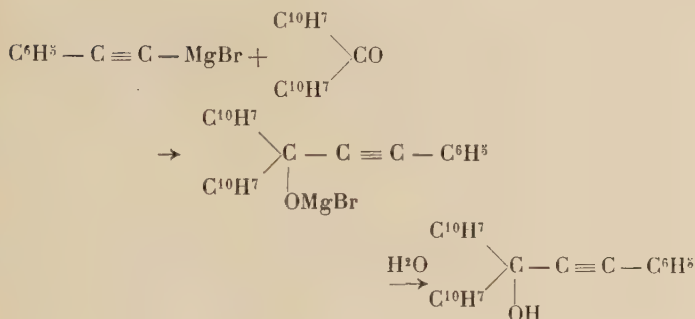
Les essais d'enlèvement d'acide bromhydrique, par la potasse alcoolique ou la quinoléine n'ont pas permis d'obtenir un produit cristallisé.

L'αα' dinaphtyl-phényléthinyl-carbinol.



Préparation. — On fait réagir le bromure de phényl-acétylène-magnésium sur l'αα' dinaphtyl-cétone :

⁽¹⁾ *Ann. chem. Journ.*, 33, 35, 1903.



Mode opératoire (voir page 20). — A partir de 2 g. de magnésium, 11 g. de bromure d'éthyle, 8 g. de phényl-acétylène (100 o/o d'excès) et 11 g. d' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-cétone, on obtient 13 g. 5 de produit cristallisé (rendement 90 o/o à partir l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-cétone). Après cristallisations dans l'éther on obtient l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényléthynyl-carbinol sous forme de rhomboèdres blancs fondant à 70°-71° en laissant dégager des bulles gazeuses provenant de l'éther de cristallisation.

Il s'agit bien de solvant de cristallisation et non d'interposition : en effet :

1° Le produit est parfaitement cristallisé. — Finement pulvérisé après avoir été mis une nuit dans un exsiccateur à vide, il ne sent pas l'éther.

2° Ce produit, chauffé dans un petit tube, fond en laissant dégager des bulles gazeuses (comme nous l'avions remarqué en prenant son point de fusion) et on perçoit nettement l'odeur d'éther.

3° Une perte de poids obtenue en chauffant une certaine quantité de ce carbinol à l'étuve entre 100°-120° jusqu'à poids constant nous a confirmé ce résultat :

Poids carbinol avant chauffage, 0 g. 4289.

Poids carbinol après chauffage, 0 g. 3636.

Poids trouvé éther o/o 15,22.

Poids calculé éther o/o pour $\text{C}^{29}\text{H}^{20}\text{O} + (\text{C}^6\text{H}_5)^3\text{O} = 16,16$.

L'écart vient de ce que la masse étant visqueuse retient les dernières traces d'éther.

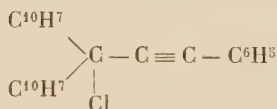
4^o Les résultats analytiques ne laissent aucun doute sur la présence d'une molécule de solvant par molécule de carbinol.

Subst.	H ² O	CO ²	H o/o	C o/o
o g. 3900	o g. 2325	1 g. 2362	6,67	86,45
o g. 3753	o g. 2232	1 g. 1896	6,65	86,45
Calculé pour C ²⁹ H ²⁰ O			5,25	90,59
» C ²⁹ H ²⁰ O + (C ² H ²) ² O			6,59	86,42

L'analyse du carbinol privé de son solvant par fusion a donné des résultats suffisamment voisins du résultat théorique.

Subst.	H ² O	CO ²	H o/o	C o/o
o g. 3636	o g. 1759	1 g. 2016	5,41	90,13

L'éther chlorhydrique de l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényléthinyl-carbinol.



Par l'action du trichlorure de phosphore (o g. 5) sur ce carbinol (2 g. 4) on obtient l'éther chlorhydrique correspondant (voir technique page 22) cristaux blancs qui fondent en se décomposant à 122^o-123^o (bloc Maquenne) et qui sont extrêmement altérables.

Dosage du chlore : Subst. : o g. 9125 ; AgCl : o g. 3220. Subst. : o g. 8675 ; AgCl : o g. 3065. Trouvé Cl o/o : 8,73 et 8,74. Calculé pour C²⁹H¹⁹Cl = 8,80.

Action de la chaleur sur l'éther chlorhydrique de l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényl-éthynyl-carbinol.

Sous l'influence de la chaleur (120^o-130^o) cet éther chlorhydrique se décompose avec perte d'acide chlorhydrique. Le

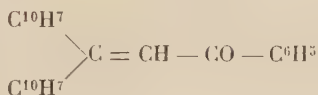
produit obtenu est une résine très fortement colorée en rouge soluble dans les solvants ordinaires. Ces solutions présentent une certaine fluorescence. La couleur et la fluorescence de ces solutions ne paraissent pas être modifiées par une exposition même longue au soleil en présence d'air.

Tous les essais de décomposition faits dans les conditions les plus variées ne nous ont jamais fait entrevoir la possibilité de formation d'un corps analogue au rubrène.

Fréquemment, quand les décompositions n'étaient pas complètes, on retrouvait de l'éther chlorhydrique inaltéré.

Nous avons vérifié que nous étions bien en présence de l'éther chlorhydrique supposé par les expériences suivantes :

L' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-benzoyl-éthylène.



Préparation à partir de l'éther chlorhydrique de l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényléthiny-carbinol — Par ébullition de l'éther chlorhydrique avec l'alcool, on obtient un corps coloré en jaune, qui après lavages à l'alcool et cristallisation dans l'acétate d'éthyle fond à 170° - 171° (bain de paraffine). Par analogie avec ce qui a été dit (page 24), ce corps n'est autre que la cétone éthylénique l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-benzoyl-éthylène, corps non encore décrit.

Analyse : Subst. : 0 g. 3614 ; H^2O : 0 g. 1719 ; CO^2 : 1 g. 2016 ; H o/o : 5,32 ; C o/o : 90,67. Calculé pour $\text{C}^{29}\text{H}^{20}\text{O}$; H o/o 5,25 ; C o/o : 90,59.

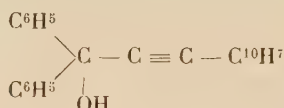
Préparation à partir de l' $\alpha\alpha'$ dinaphtyl-phényléthiny-carbinol. — En dissolvant ce carbinol dans un mélange préalablement refroidi d'alcool et d'acide sulfurique (alcool à 10 o/o d'acide) et en chauffant au reflux pendant 2 heures, on obtient un produit cristallisé jaune, fondant à 170° - 171° (bain de paraffine). Ce corps n'est autre que la cétone éthylé-

nique décrite précédemment (fusion du mélange des deux produits 168°5-170°5).

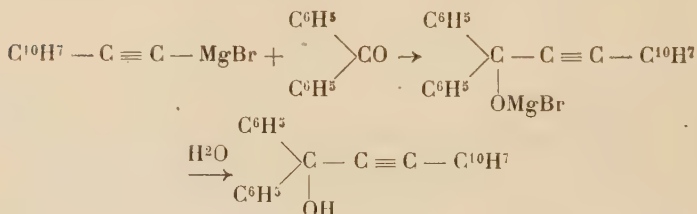
Analyse : Subst. : 0 g. 3624 ; H²O : 0 g. 1713 ; CO² : 1 g. 2032 ; H o/o : 5,29 ; C o/o : 90,54. Calculé pour C²⁹H²⁰O : H o/o : 5,25 ; C o/o : 90,59.

Ainsi donc, on prépare la même cétone éthylénique en partant soit du carbinol, soit de l'éther chlorhydrique.

Diphényl-β-naphtyléthiny-carbinol.



Préparation. — On fait réagir le bromure du β naphtylacétylène sur la benzophénone.

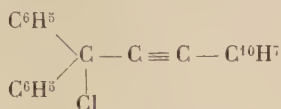


Mode opératoire (voir description page 20).

A partir de 2 g. 4 de magnésium, 11 g. de bromure d'éthyle, 14 g. de β naphtylacétylène et 15 g. de benzophénone, on obtient 23 g. de produit cristallisé (rendement 78 o/o). Par lavages à la ligroïne et cristallisations dans l'alcool on obtient finalement un produit blanc qui fond à 99°-100° (rendement en produit pur 50 o/o).

Analyse : I. Subst. : 0 g. 3630 ; H²O : 0 g. 1778 ; CO² : 1 g. 1908 ; II. Subst. : 0 g. 3400 ; H²O : 0 g. 1673 ; CO² : 1 g. 1163 ; H o/o : 5,48 et 5,50 ; C o/o : 89,46 et 89,54. Calculé pour C²⁵H¹⁸O : H o/o : 5,43 ; C o/o : 89,78.

L'éther chlorhydrique du diphenyl- β naphthyléthynyl-carbinol :



Par l'action du trichlorure de phosphore sur le carbinol, on obtient l'éther chlorhydrique correspondant :

Dans un tube à essai, 3 g. de carbinol sont dissous dans 5 cm³ d'éther de pétrole anhydre (éb. : 40°-50°). On ajoute ensuite 5 cm³ d'éther de pétrole contenant 0 g. 70 de trichlorure de phosphore et l'on agite énergiquement au moyen d'un thermomètre. Le carbinol n'est pas ou peu soluble dans l'éther de pétrole. La température ne tarde pas à monter jusqu'à ébullition de l'éther de pétrole, le carbinol semble se dissoudre complètement et l'éther chlorhydrique se précipite (si l'on n'a pas pris soin de brasser énergiquement la masse pendant la réaction, l'éther chlorhydrique se dépose en masses qui peuvent être très fortement colorées et le rendement devient moins bon). On essore rapidement l'éther chlorhydrique, on le lave avec une solution saturée de carbonate acide de sodium, puis à l'eau et enfin à l'éther ordinaire. On le purifie en le dissolvant dans l'éther ordinaire à la température ordinaire et en évaporant cet éther sous pression réduite. Le produit blanc obtenu fond à 116°-117° (bloc Maquenne) en se décomposant, il est assez altérable, surtout s'il n'est pas bien purifié.

Pour cette préparation, les quantités indiquées précédemment n'ont jamais pu être dépassées sans risquer d'amoindrir le rendement.

A partir de 12 g. 5 de carbinol traités par portions de 3 g., 7 g. de produit pur ont été obtenus après une cristallisation dans l'éther.

Dosage de chlore : traitement à la potasse alcoolique et dosage volumétrique à la méthode de Charpentier-Volhard.

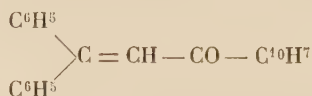
Subst. : 0 g. 3584; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 \times 1,0036 : 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCNKN}/10 \times 1,0240 : 10 \text{ cm}^3$ 85; $\text{Cl o/o} : 8,95$. Subst. : 0 g. 3931; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 \times 1,0036 : 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCNKN}/10 \times 1,0240 : 10 \text{ cm}^3$; $\text{Cl o/o} : 8,96$.
 Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{17}\text{Cl} : 10,05$; Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{17}\text{Cl} + 1/2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O} : 9,08$; Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{17}\text{Cl} + (\text{C}^2\text{H}^2)^5\text{O} : 8,31$.

Comme on peut s'en rendre compte à l'examen de ces chiffres, cet éther chlorhydrique cristallise probablement avec une demi-molécule de solvant. Dans la décomposition pyrogénée de ce produit, on constate nettement le départ de ce solvant de cristallisation (voir page 57).

Action de la chaleur sur l'éther chlorhydrique du diphényl- β naphtyléthynyl-carbinol. Le dibenzo-rubrène.

Par action de la chaleur sur cet éther chlorhydrique, nous avons obtenu un corps coloré en rouge orangé, le dibenzo-rubrène, qui présentait toutes les particularités du rubrène (L'étude détaillée de cette réaction sera faite dans la troisième partie).

Le diphényl- β naphtoyl-éthylène :



Préparation à partir de l'éther chlorhydrique du diphényl- β naphtyléthynyl-carbinol. — Par ébullition de l'éther chlorhydrique avec l'alcool, on obtient un corps jaune qui est peu soluble dans l'alcool. Après lavages et cristallisations dans le tétrachlorure de carbone, ce produit fond à 168^0 - 169^0 . Ce corps n'est autre (d'après ce qui a été dit page 24) que la cétone éthylénique : le diphényl- β naphtoyl-éthylène.

Analyses : Subst. : 0 g. 3550; $\text{H}^2\text{O} : 0 \text{ g. } 1729$; $\text{CO}^2 : 1 \text{ g. } 1634$; $\text{H o/o} : 5,45$; $\text{C o/o} : 89,35$. Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{18}\text{O} : \text{H o/o} : 5,43$; $\text{C o/o} : 89,78$.

Préparation à partir du diphényl- β -naphtyl-éthynyl-carbinol. — En dissolvant le carbinol dans un mélange préalablement refroidi d'alcool et d'acide sulfurique (alcool à 10 o/o d'acide) et en chauffant au reflux pendant une heure, la liqueur ne tarde pas à jaunir et il finit par se déposer un précipité cristallisé jaune qui, après purification par lavages et cristallisations dans le tétrachlorure de carbone, fond à 168°-169°. Ce corps n'est autre que la cétone éthylénique précédemment décrite.

Fusion du mélange des deux produits : 168°-169°.

Analyse : Subst. : 0 g. 3364 ; H²O : 0 g. 1655 ; CO² : 1 g. 1041 ; H o/o : 5,50 ; C o/o : 89,52. Calculé pour C²²H¹⁸O : H o/o : 5,43 ; C o/o : 89,78.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU DIMÉTHYL-RUBRÈNE ET DU DIBENZO-RUBRÈNE

Les expériences relatées dans le chapitre précédent ont donné naissance à plusieurs rubrènes dont deux ont été isolés à l'état pur, les autres n'ayant pu être retirés des résines qui les accompagnaient. Nous nous sommes tout d'abord préoccupé de les désigner.

Nous avons proposé le nom de diméthyl rubrène à l'hydrocarbure dérivé de l'éther chlorhydrique du diphenyl-paratolyl éthinyl-carbinol. Il ne diffère, en effet, du rubrène que par la substitution de deux groupes méthyles à deux atomes d'hydrogène.

Quant à l'hydrocarbure dérivé de l'éther chlorhydrique du diphenyl- β naphthyl-éthinyl-carbinol, nous avons proposé le nom de dibenzo-rubrène : on peut en effet considérer le reste naphthyle comme un benzophényle ; le nouveau corps se distingue du rubrène par accollement de deux benzo. La dénomination benzo a l'avantage d'être correcte, quelle que soit la structure réelle de la molécule, que le reste naphthyle s'y trouve dans son intégralité, ou qu'il soit transformé par sa participation à la constitution d'un noyau plus complexe.

Parmi les nombreuses difficultés rencontrées, une des plus importantes est l'extraction des rubrènes des milieux résineux provenant de la décomposition par la chaleur de l'éther chlorhydrique. Même par amorçage (quand on a la chance de posséder un germe cristallin), il est souvent impossible d'ex-

traire un produit cristallisé. De plus la solubilité des rubrènes, qui est généralement très faible (de l'ordre de 2 o/o dans le benzène), semble considérablement augmentée par l'ensemble des corps qui constituent la résine initiale, à tel point qu'il suffit de fort peu de solvant quelquefois pour faire passer en solution toute la résine ainsi que le rubrène qui s'y trouve.

Cette particularité pourrait expliquer en partie les faibles rendements obtenus dans la préparation de ces corps.

Les rubrènes sont très difficiles à purifier à cause de leur faible solubilité dans les solvants habituels. Comme ils ont généralement tendance à donner des solutions sursaturées ne cristallisant souvent pas par amorçage ⁽¹⁾, ils ne peuvent être obtenus à l'état pur par la méthode habituelle utilisant la différence de solubilité à chaud et à froid.

La seule méthode employée avec succès, consiste à évaporer dans le vide une grande partie du solvant dans lequel les rubrènes sont en dissolution et à répéter cette opération un grand nombre de fois. Encore convient-il de signaler que ce mode opératoire ne suffit pas toujours à séparer les diverses impuretés qui accompagnent ces corps et qu'il est souvent nécessaire de faire des extractions à chaud avec d'autres solvants.

Il est impossible actuellement de donner d'une façon précise un mode opératoire permettant de purifier ces corps. Suivant leur degré de pureté tel solvant conviendra ou ne conviendra pas : le plus souvent, l'expérience seule peut indiquer la nature du solvant à employer. Pour vérifier la progression de cette purification, il ne faut pas compter sur le point de fusion : ou bien il est trop élevé (diméthyl-rubrène, fus. : 315°) pour une détermination rigoureuse, ou bien s'il ne l'est pas (dibenzo-rubrène, fus. : 80°), sa détermination est imprécise

(1) Le seul solvant, qui permet d'obtenir par évaporation sur verre de montre des cristaux bien formés, est le mélange de sulfure de carbone et de ligroïne (Eb. : 90°-100°) à volumes égaux.

par suite de la présence de molécules de solvant de cristallisation.

Nous avons dû suivre la purification en étudiant l'homogénéité des cristaux au microscope : les préparations microscopiques étaient obtenues par évaporation lente à l'obscurité de la solution dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne (Eb. : 90°. 100°) (solvant indiqué ci-dessus).

L'analyse élémentaire et la cryoscopie conduisent à adopter une formule brute correspondant à un dimère de l'éther chlorhydrique du carbinol correspondant ayant perdu 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Ces deux nouveaux hydrocarbures ont été étudiés d'un point de vue très général ; seules les propriétés qui peuvent les faire considérer comme appartenant à la famille du rubrène ont été envisagées. Ils se présentent tous deux sous forme de magnifiques cristaux rouge orangé. Ils se dissolvent dans le benzène en donnant des liqueurs fortement colorées (voir chapitre IV, analogie des spectres d'absorption des 3 rubrènes) douées d'une fluorescence jaune remarquable.

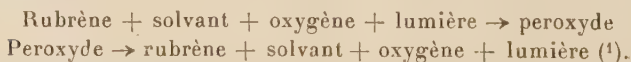
Au contact de l'air et à la lumière, ces solutions se décolorent rapidement et perdent leur fluorescence en fixant de l'oxygène. Il se forme un peroxyde blanc contenant du solvant de cristallisation.

Ces peroxydes présentent les deux propriétés typiques suivantes :

a) Ils se dissocient sous l'influence de la chaleur en régénérant leurs constituants : rubrène, solvant, oxygène.

b) Ils émettent de la lumière pendant la dissociation.

Ces propriétés sont identiques à celles qui ont été décrites à propos du rubrène ; pour schématiser ces phénomènes on peut donc écrire les deux équations générales :



(¹) Nous généralisons de la sorte les deux équations écrites à propos du rubrène lui-même par CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et C. L. BUTLER, *C.*, 183, 101, 1926.

A. — DIMÉTHYL-RUBRÈNE $C^{44}H^{32}$

Préparation. Décomposition par la chaleur de l'éther chlorhydrique du diphényl-paratolyléthiny-carbinol. — L'éther chlorhydrique chauffé sous pression réduite (15 mm. de mercure) commence par fondre vers 140° - 150° en rougissant fortement; au bout de 2 minutes environ, il se décompose vivement en dégageant de l'acide chlorhydrique. La masse résineuse obtenue, reprise par un peu d'éther, laisse cristalliser un produit rouge orangé. Le rendement en corps coloré est variable d'une opération à l'autre, il est notablement augmenté par l'emploi de quinoléine à petite dose (environ 2 o/o) ⁽¹⁾.

A partir de 8 g. 50 d'éther chlorhydrique, on obtient 2 g. 70 de corps coloré à l'état brut, soit un rendement de 30 o/o. Dans cette opération la quinoléine étant employée à la dose de 2 o/o.

Ce composé, comme d'ailleurs le rubrène lui-même, est difficile à purifier, à cause de la faible solubilité qu'il possède dans les solvants usuels.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on lave le produit brut d'abord avec de l'eau contenant 5 o/o d'acide sulfurique, puis à l'eau distillée, et enfin à l'éther. Ensuite le produit a été épuisé à plusieurs reprises (10 fois) par chaque fois 100 cm³ d'acétone bouillante. On dissout ensuite le produit dans 1200 cm³ de benzène; puis on concentre la solution sous pression réduite à 50 cm³. Les cristaux sont essorés et séchés.

On ne peut suivre aisément la purification qu'en examinant l'homogénéité des cristaux au microscope.

Analyse : I. Subst. : 0 g. 2901; H²O : 0 g. 1520; CO² : 0 g. 9961;
II. Subst. : 0 g. 2965; H²O : 0 g. 1556; CO² : 1 g. 0196; H o/o : 5,86
et 5,86; C o/o : 93,64 et 93,78. Calculé pour $C^{44}H^{32}$: H o/o : 5,75;
C o/o : 94,24.

(1) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. LOTTE, publication en cours.

Propriétés. — Le diméthyl-rubrène se présente sous l'aspect de cristaux rouge orangé fondant à 315° (bloc Maquenne).

Il est très peu soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, l'acétone, la ligroïne ; un peu soluble dans le benzène (1 à 2 o/o environ), très soluble dans le sulfure de carbone, le bromure d'éthyle, la pyridine, l'aniline, la naphtaline fondue, mais ne précipite pas par refroidissement de ces solutions.

Les diverses solutions présentent, même très étendues, une fluorescence jaune.

La détermination de son spectre d'absorption a été faite dans le benzène (voir chapitre IV).

Détermination du poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène). Poids du benzène : 63 g. 50.

Poids de matière	$\Delta t.$	Poids molécul.
—	—	—
0 g. 9432	0,17	428
1 g. 1095	0,18	475
Calculé pour $C^{44}H^{32}$:		560
Calculé pour $C^{22}H^{16}$:		281

L'écart assez notable trouvé entre le résultat expérimental et le résultat théorique doit provenir de la difficulté à pouvoir dissoudre le produit.

L'analyse élémentaire et la cryoscopie conduisent donc à attribuer à l'hydrocarbure la formule : $C^{44}H^{32}$.

Peroxyde du diméthyl-rubrène :

Une solution de diméthyl-rubrène dans le benzène, exposée à la lumière en présence d'air, se décolore plus ou moins rapidement suivant la concentration de la solution et l'intensité de la lumière. Il suffit de quelques minutes pour une solution diluée et une exposition en plein soleil des mois d'été. Quand la décoloration est complète, on évapore le solvant dans le vide en ne chauffant que très légèrement (30°-40°), on obtient alors un produit cristallisé blanc. Si le pro-

duit est légèrement coloré en jaune, une seconde cristallisation par évaporation comme ci-dessus donne un produit blanc qui fond vers 175° (bloc Maquenne).

Ce peroxyde chauffé dégage de l'oxygène et du solvant, en même temps qu'il régénère le diméthyl-rubrène. Cette dissociation se fait avec dégagement de lumière.

Dissociation du peroxyde du diméthyl-rubrène. — Dans un petit ballon en verre M on introduit un peu de peroxyde

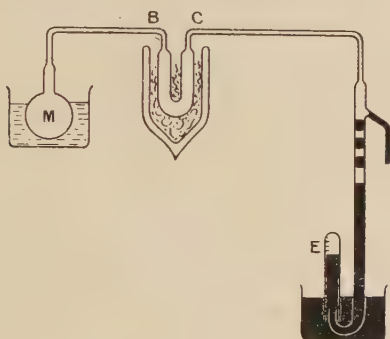


Fig. 1.

pulvérisé soigneusement desséché. Ce ballon est soudé à une canalisation en relation avec une trompe à mercure sur le trajet de laquelle est disposé un tube en U. On commence par faire le vide au $1/1000$ de mm. de Hg pour éliminer l'air de l'appareil et les traces de solvant non combiné. On refroidit ensuite le tube en U dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, et l'on chauffe le ballon dans un bain d'huile de paraffine. Les gaz dégagés peuvent être recueillis dans une éprouvette graduée E au moyen du dispositif bien connu.

Vers 100° un gaz commence à se dégager, on le recueille sur la cuve à mercure; la masse pulvérulente blanche au début prend une teinte rose pâle; puis de plus en plus foncée. — On élève la température lentement jusqu'à 220° , au

bout de quelques heures il n'y a plus de dégagement appréciable. Le tube en U qui a retenu le solvant combiné est scellé en B et C. On analyse le gaz recueilli.

Expérience. — Peroxyde préparé en solution dans le benzène et purifié par lavages et cristallisations dans le benzène.

Fusion du peroxyde vers 175° (bloc Maquenne). Poids : 0 g. 3693.

Pression barométrique : 758 mm. 35 à 18°8.

Volume à 20°5 : 8 cm³ 87 lu sur le mercure.

Volume à 20°5 : 8 cm³ 97 lu sur l'eau.

Gaz absorbable par la potasse : 0 cm³ 1.

Gaz absorbable par l'hydrosulfite : 8 cm³ 85 à 21°.

Résidu inabsorbable : 0 cm³ 03 à 21°.

Oxygène dégagé : 0 g. 0114.

Poids de liquide recueilli dans le tube en U : 0 g. 0334.

La formule qui s'accorde le mieux avec ces données est : [C⁴⁴H³², O², C⁶H⁶] soit, calculé pour la quantité de matière soumise à la dissociation : O² = 0 g. 0174 et C⁶H⁶ = 0 g. 0457. On aurait donc, dans cette expérience, recueilli 65 o/o de l'oxygène total et 73 o/o du solvant total.

L'étude approfondie effectuée sur le peroxyde de rubrène par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Girard ⁽¹⁾ a montré la difficulté de la détermination exacte de la proportion de solvant dans la constitution du peroxyde. — La teneur admise ici (une molécule de benzène par molécule d'hydrocarbure) est différente de celle que ces auteurs ont admise pour le peroxyde de rubrène (1/2 molécule de benzène par molécule d'hydrocarbure). Elle est justifiée par le fait que la quantité de solvant recueillie dépasse sensiblement celle qui correspondrait à une demi-molécule. — Quand à l'oxygène, la quantité qui en a été mesurée est en accord satisfaisant avec la formule supposée.

(1) C. R., 186. 1166, 1928.

B. — DIBENZO-RUBRÈNE $C^{50}H^{32}$

Préparation. — Décomposition par la chaleur de l'éther chlorhydrique du diphenyl- β naphtyléthynyl-carbinol.

Voici les conditions qui ont paru les plus favorables pour obtenir ce composé.

Un tube à essai contenant de l'éther chlorhydrique et dans lequel on faisait le vide au moyen d'une trompe à eau était brusquement plongé dans un bain d'huile porté à 200° environ. La masse ne tardait pas à fondre pendant que se dégageait rapidement le solvant de cristallisation, puis la masse étant complètement fondue, l'ébullition se calmait un instant pour reprendre de façon plus tumultueuse (perte d'acide chlorhydrique). Au bout de cinq à dix minutes on retirait le tube du bain d'huile, le laissait refroidir et, en reprenant par l'éther la masse solide formée, on pouvait séparer par filtration un produit cristallisé rouge. Ici encore le rendement est sérieusement amélioré quand on ajoute une trace de quinoléine (environ 2 o/o). Par exemple 3 g. d'éther chlorhydrique, traités de cette façon avec 2 o/o de quinoléine ont donné 1 g. 5 de produit brut coloré.

Vu la faible solubilité de ce corps dans tous les solvants la purification est longue et pénible. Le produit brut lavé à l'eau contenant 5 o/o d'acide sulfurique, à l'eau distillée et enfin à l'éther, est dissous dans du benzène. La solution filtrée est évaporée à petit volume sous pression réduite en ne chauffant que très légèrement (ne pas dépasser 30°). Le produit cristallisé est essoré et l'on recommence cette opération jusqu'à ce qu'une préparation microscopique montre bien l'homogénéité des cristaux.

Analyse : I. Subst. : 0 g. 4003; H^2O : 0 g. 2106; CO^2 : 1 g. 3772. II. Subst. : 0 g. 3590; H^2O : 0 g. 1835; CO^2 : 1,2288; H o/o : 5,88 et 5,72; C o/o : 93,83 et 93,53. Calculé pour $C^{50}H^{32}$: H o/o : 5,10; C o/o : 94,9; pour $C^{50}H^{32} + C^6H^6$: H o/o : 5,39; C o/o : 94,61; pour $C^{50}H^{32} + 2C^6H^6$: H o/o : 5,62; C o/o : 94,37; pour $C^{50}H^{32} + 3C^6H^6$: H o/o : 5,77; C o/o : 94,18.

Propriétés : Le dibenzo-rubrène est un corps cristallisé rouge qui fond d'abord vers 80° (bloc Maquenne) en donnant une résine solide qui fond vers 280°.

Il est très peu soluble dans la plupart des solvants : le meilleur serait le benzène, (solubilité dans l'ordre de 2 o/o). Il semble très soluble dans le sulfure de carbone, mais ne précipite pas de ces solutions par refroidissement.

Poids moléculaire du dibenzo-rubrène (cryoscopie dans le benzène) poids de benzène : 56 g. 87.

	Poids de mat.	Δt	Poids moléculaire
	0 g. 9936	0,10	856
	1 g. 4649	0,155	814
Calculé pour $C^{50}H^{32}$			632
» $C^{50}H^{32} + C^6H^6$			710
» $C^{50}H^{32} + 2C^6H^6$			788
» $C^{50}H^{32} + 3C^6H^6$			866

Comme pour le rubrène précédent la cryoscopie est rendue difficile à cause de la faible solubilité dans le benzène.

Solvant de cristallisation. — L'analyse élémentaire et la cryoscopie conduisent à admettre que le dibenzo-rubrène cristallise avec 3 molécules de benzène. Nous spécifions bien que notre produit avait été parfaitement desséché par exposition de plusieurs jours à l'air libre et ensuite dans le vide.

On a vérifié la perte de poids de ce produit quand on le chauffe de façon à le fondre et à éliminer ainsi son solvant. Voici les résultats obtenus :

1° Poids de matière : 0 g. 2698.

Perte de poids	0 g. 0705
Calculé pour $C^{50}H^{32} + 2C^6H^6$	0 g. 0532
Calculé pour $C^{50}H^{32} + 3C^6H^6$	0 g. 0726

2° Poids de matière : 0 g. 4444.

Perte de poids	0 g. 1191
Calculé pour $C^{50}H^{32} + 2C^6H^6$	0 g. 0859
Calculé pour $C^{50}H^{32} + 3C^6H^6$	0 g. 1200

L'écart obtenu vient de ce que la masse visqueuse n'abandonne que difficilement les dernières parties du solvant.

Peroxyde de dibenzo-rubrène :

Une solution de dibenzo-rubrène dans le benzène exposée à la lumière solaire en présence d'air se décolore. En opérant comme dans la préparation du peroxyde de diméthyl-rubrène (voir page 54), on obtient après évaporation du solvant une huile qui après quelques jours se prend en masse blanche fondant vers 210° (bloc Maquenne).

Ce produit se dissocie comme le peroxyde de diméthyl-rubrène et le peroxyde de rubrène lui-même.

L'appareil et le mode opératoire ont été déjà décrits à propos du peroxyde du diméthyl-rubrène. Comme dans ce cas, on constate le départ d'oxygène (comme le montre l'analyse du gaz dégagé), et de solvant de cristallisation, en même temps que l'apparition d'une luminescence.

Expérience. — Peroxyde préparé par insolation d'une solution benzénique de dibenzo-rubrène :

Poids : 0 g. 2934.

Pression barométrique : 752 mm. 8 à $20^{\circ}8$.

Volume lu sur le mercure : 7 cm³ 9 à 21° .

Volume lu sur l'eau : 7 cm³ 9 à 21° .

Gaz absorbable par la potasse : nul.

Gaz absorbable par l'hydrosulfite : 7 cm³ 81 à $21^{\circ}1$.

Oxygène dégagé : 0 g. 0102.

Poids de liquide recueilli dans le tube en u : 0 g. 0200.

La formule qui s'accorde le mieux avec ces données est : $[C^{50}H^{32}, O^2, C^6H^6]$ soit, calculé pour la quantité de matière soumise à la dissociation, O^2 : 0 g. 0126; benzène : 0 g. 0308. On aurait donc recueilli 80 o/o environ de l'oxygène total et 65 o/o environ du solvant total.

Ici encore, la teneur admise, une molécule de benzène par molécule d'hydrocarbure est justifiée par le fait que la quan-

tité de solvant recueillie dépasse sensiblement celle qui correspondrait à une demi-molécule.

Quant à l'oxygène, la quantité qui a été mesurée est en accord satisfaisant avec la formule supposée.

CONCLUSION.

De toute façon, et c'est là le point qui importe dans cette étude, la libération d'une proportion aussi importante d'oxygène, à partir des produits d'oxydation de ces deux hydrocarbures colorés diméthyl-rubrène et dibenzo-rubrène établit, sans doute possible, que ces corps appartiennent à la famille du rubrène et qu'ils en possèdent le groupement atomique caractéristique, groupement jouissant de la propriété de former un peroxyde dissociable. On est donc en droit d'affirmer que les deux nouveaux hydrocarbures sont bien des rubrènes.

CHAPITRE IV

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES RUBRÈNES

En déterminant la courbe d'absorption du rubrène pour les radiations du spectre visible Ch. Moureu et Ch. Dufraisse⁽¹⁾

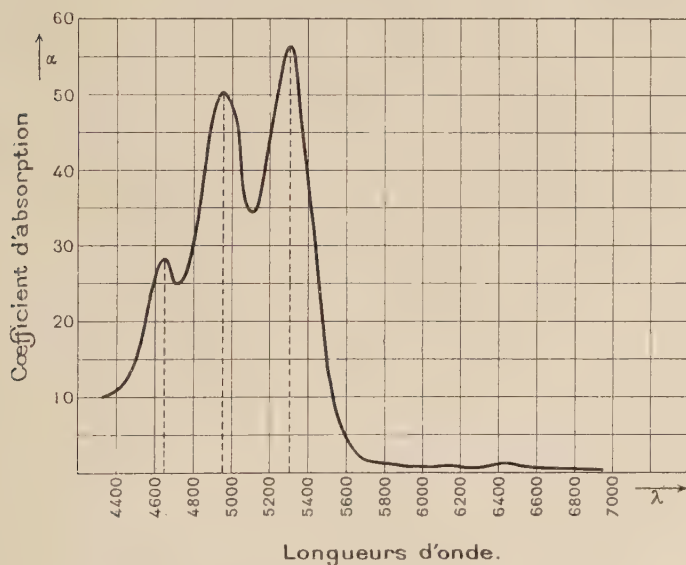


Fig. 2.

avaient constaté que cette courbe présente trois sommets pour les longueurs d'onde de 4650, 4950 et 5300 Å.

⁽¹⁾ Zeits. für phys. chem., 130, 475, 1927.

La comparaison des courbes d'absorption du diméthyl-rubrène (courbe 2) et du dibenzo-rubrène (courbe 3) avec celle du rubrène (courbe 1) a démontré leur grande analogie. Les ordonnées maxima d'inégale valeur se retrouvent dans ces trois courbes pour les mêmes longueurs d'onde 4650, 4950 et 5300 Å.

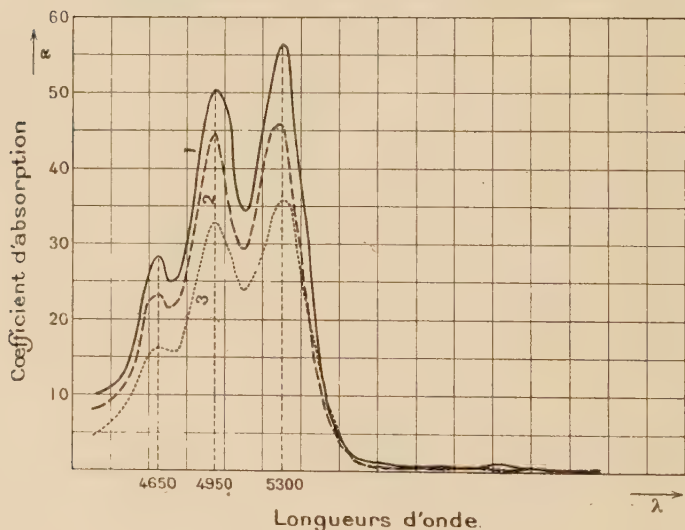


Fig. 3.

Il devient ainsi possible de définir un rubrène comme un hydrocarbure coloré présentant un spectre d'absorption caractérisé par trois bandes parfaitement déterminées.

On peut admettre que ces trois composés présentant, au degré d'intensité près, les mêmes bandes d'absorption dérivent d'un même groupement chromophore sans modification importante. Cette remarque permettra de n'envisager dans la formation de ces corps que des mécanismes aboutissant à des formules de constitution analogues dans les trois cas (rubrène, diméthyl-rubrène, dibenzo-rubrène) : elle sera uti-

lisée comme argument en faveur du mécanisme que nous proposons (voir chapitre V).

L'allure de ces courbes d'absorption, pourrait être un moyen d'investigation rapide pour déterminer si un corps coloré appartient à la famille du rubrène. Sans qu'il soit même besoin de l'isoler, on pourrait reconnaître un rubrène dans un mélange réactionnel, même très coloré. Nous avons appliqué cette méthode à une des résines colorées obtenue

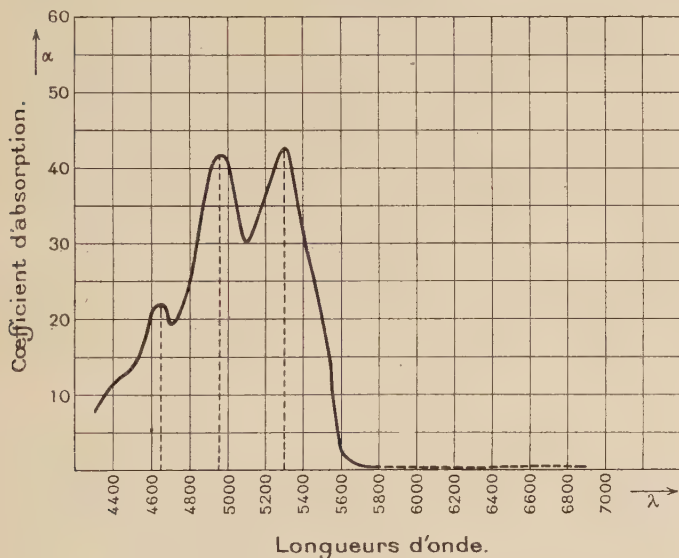


Fig. 4.

précédemment (page 36) intéressante en raison de certains de ses caractères (fluorescence, oxydabilité photochimique, avec diminution de la couleur et disparition de la fluorescence, dégagement d'oxygène par la chaleur).

L'examen spectrophotométrique devait fournir une nouvelle preuve de la présence de corps analogues au rubrène dans cette résine colorée. Il devait être possible de constater la présence des trois sommets qui paraissent caractériser la

famille des rubrènes dans le spectre d'absorption de cette résine, il existe, en effet des maxima pour des longueurs d'onde 4 600, 4 950, 5 300 Å.

Bien plus, en déterminant le spectre d'absorption de la solution avant insolation et après insolation, il était possible de déterminer à une constante près la courbe d'absorption du rubrène qui n'avait pu être isolé; ne connaissant pas la valeur de la concentration, elle a été prise dans ces mesures, arbitrairement égal à 1 (par analogie avec les concentrations utilisées dans les autres cas).

En résumé, de l'examen des trois courbes d'absorption du rubrène, du diméthyl-rubrène, du dibenzo-rubrène, il résulte que les rubrènes ont trois bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre visible. Cette propriété a permis de démontrer l'existence d'un rubrène inconnu dans un des mélanges complexes d'où l'on n'a pas pu parvenir à l'isoler.

Résultats des mesures ⁽¹⁾ :

Les mesures ont été faites en employant le benzène comme solvant.

$$\begin{aligned}\theta_0 &= 47^{\circ}30 \\ C &= 1 \\ h &= 0 \text{ cm. } 1\end{aligned}$$

(¹) Les mesures ont été faites avec le spectrophotomètre d'Yvon. Il était gradué de telle sorte que, en désignant par :

C la concentration,

h l'épaisseur de la lame de liquide considérée,

θ_0 l'angle d'égalité d'éclairement correspondant au solvant pur,

θ_1 l'angle d'égalité d'éclairement correspondant à la solution colorée, le coefficient d'absorption pour une longueur d'onde donnée est fourni par la relation :

$$\alpha = 4,6 \frac{\log \sin \theta_0 - \log \sin \theta_1}{h \times C}$$

RUBRÈNE

λ	θ_1	α	λ	θ_1	α	λ	θ_1	α
4.400	25°09	11,0	5.000	3°39	48,9	5.600	35°52	4,5
4.450	24,10	11,7	5.050	6,05	34,7	5.700	42,51	1,6
4.500	20,39	14,7	5.100	7,37	34,2	5.800	43,55	1,2
4.550	15,43	20,0	5.150	6,31	37,3	5.900	45	0,8
4.600	11,42	25,7	5.200	4,25	45,1	6.000	45,45	0,5
4.650	10,17	28,3	5.250	3	52,8	6.100	45,23	0,7
4.700	12,7	25,0	5.300	2,31	56,3	6.200	45,49	0,5
4.750	12	25,2	5.350	3,38	49,0	6.300	46,02	0,4
4.800	9,19	30,2	5.400	6,25	37,6	6.400	44,22	1,0
4.850	6,06	38,6	5.450	12,25	24,6	6.500	44,44	0,9
4.900	3,53	47,6	5.500	20,32	14,8	6.600	45,54	0,5
4.950	3,23	50,4	5.550	30,12	7,6	6.700	46,10	0,4

(Voir courbe p. 61).

DIMÉTHYL-RUBRÈNE

λ	θ_1	α	λ	θ_1	α	λ	θ_1	α
4.300	29°23	8,1	5.000	6°15	38,2	5.600	37°46	3,7
4.400	27,30	9,3	5.050	8,33	31,9	5.700	44,21	1,0
4.500	23,05	12,6	5.100	9,46	29,3	5.800	45,24	0,6
4.550	19	16,3	5.150	8,23	32,3	5.900	45,27	0,6
4.600	14,06	22,1	5.200	5,56	39,2	6.000	45,31	0,6
4.650	13,18	23,2	5.250	4,27	44,9	6.100	45,06	0,4
4.700	14,26	21,6	5.300	4,17	45,7	6.200	45,39	0,6
4.750	14,16	21,8	5.350	5,50	39,5	6.300	45,16	0,7
4.800	11,18	26,4	5.400	9,32	29,8	6.400	45,54	0,5
4.850	7,45	33,9	5.450	15,57	19,7	6.500	46,52	0,2
4.900	5,37	40,3	5.500	23,42	12,1	6.600	46,10	0,4
4.950	4,33	44,5	5.550	31,46	6,7	6.700	46,51	0,2

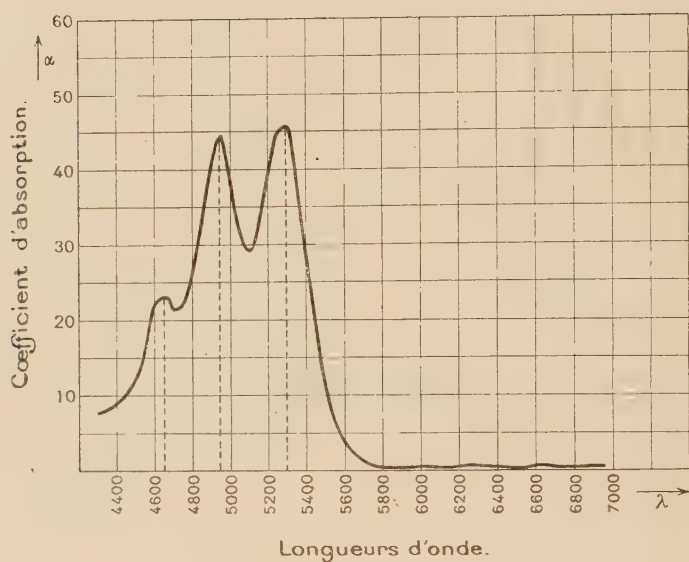


Fig. 5.

DIBENZO-RUBRÈNE

λ	θ_1	α	λ	θ_1	α	λ	θ_1	α
4.300	35°36	4,7	5.000	9°3	30,8	5.600	34°35	5,2
4.400	32,06	6,5	5.050	11,13	26,6	5.700	44,08	1,1
4.500	27,17	9,4	5.100	12,55	23,8	5.800	44,31	1,0
4.550	23,24	12,3	5.150	11,47	25,6	5.900	45,44	0,5
4.600	20,09	15,2	5.200	10,12	28,4	6.000	45,41	0,5
4.650	19,06	16,2	5.250	8,06	33,0	6.100	45,65	0,8
4.700	19,17	16,0	5.300	7,09	35,5	6.200	45,25	0,6
4.750	19,31	15,8	5.350	7,55	33,5	6.300	45,20	0,7
4.800	16,21	19,2	5.400	11,08	26,7	6.400	46,00	0,3
4.850	12,24	24,6	5.450	15,44	19,9	6.500	46,00	0,3
4.900	0,17	30,3	5.500	21,43	13,7	6.600	46,25	0,3
4.950	8,12	32,8	5.550	29,36	8,0	6.700	46,44	0,2

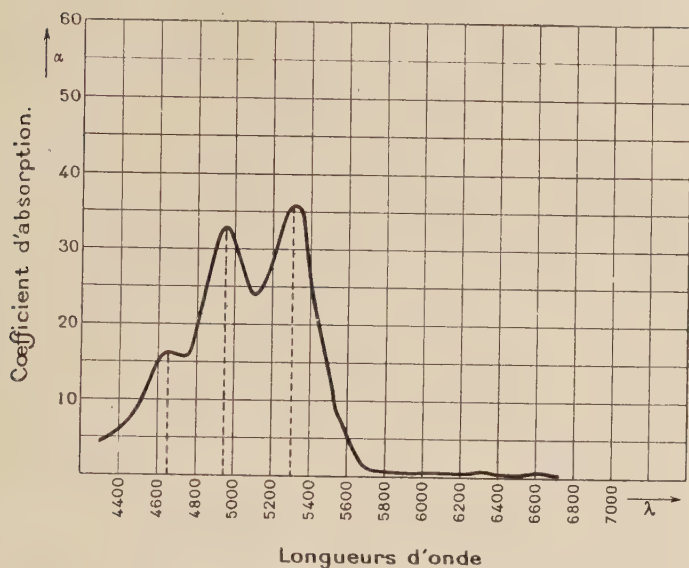


Fig. 6.

Détermination d'une courbe d'absorption d'un rubrène non isolé :

Une petite quantité de résine provenant de la décomposition par la chaleur de l'éther chlorhydrique du phényl-paratolyl-phényléthynyl-carbinol (tolyl en R_1 (ou R_2)) a été dissous dans le benzène. Une partie de la solution obtenue (produit non insolé) a été examinée au spectrophotomètre, une autre partie (produit insolé) a été seulement examinée après avoir été exposée pendant 1 heure dans le faisceau lumineux d'une puissante lampe à arc.

On désigne par :

θ_1 l'angle d'égalité d'éclairement pour la solution avant irradiation.

θ_2 l'angle d'égalité d'éclairement pour la solution après irradiation.

Un simple raisonnement démontre que le coefficient d'absorption pour le rubrène non isolé est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{4,6}{h \times C} \log \frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1}$$

Ne connaissant pas la valeur de la concentration, elle a été prise arbitrairement égal à 1 (par analogie avec la concentration permettant de faire des mesures avec les autres rubrènes.

λ	θ_1	θ_2	α	λ	θ_1	θ_2	α
4.300	16°50	26°47	8,8	5.700	40,18	41	0,3 (¹)
4.400	15	27,50	11,7	5.800	44,15	40,50	
4.500	14,30	29,14	13,3	5.900	44,15	40,10	
4.600	10	30,18	21,3	6.000	43	42,55	
4.700	11,50	32,48	19,4	6.100	42,39	42,40	
4.800	9,20	36,26	24,4	6.200	46,20	42,30	
4.900	4,28	34,25	39,5	6.300	47,30	41,40	
4.950	3,10	36,30	47,1	6.400	40,40	42	
5.000	5,33	38,10	41,0	6.500	42,30	42,30	
5.100	7,45	37,30	30,1	6.600	40,10	41	
5.200	5,49	39	36,4	6.700	41	41,10	43,20
5.300	4	38,40	42,7	6.800	44,13	43,20	
5.400	8,17	40,30	30,0	6.900	44,14	43,30	
5.500	19,40	40,45	20,5	7.000	46	42,50	
5.600	35	40,58	2,6				

(Voir la courbe d'absorption page 66).

(¹) Le calcul de α par la formule donnée précédemment pour les longueurs d'ondes supérieures à 5.900 donnerait des chiffres négatifs de l'ordre de grandeur de la précision de la méthode. Nous les avons donc négligés.

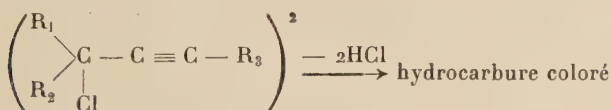
CHAPITRE V

ESSAI DE DÉTERMINATION DU MÉCANISME DE FORMATION DES RUBRÈNES ET CONSÉQUENCES POUR LA FORMULE DE CES CORPS.

L'ensemble des faits réunis au cours de ce travail nous a permis de proposer un mécanisme de formation des hydrocarbures du type rubrène ⁽¹⁾, et, comme conséquence, une formule de ces corps, qui fut par la suite confirmée par une étude tout à fait indépendante ⁽²⁾.

Avant de discuter le mécanisme à la lumière des faits relatés dans le présent travail, nous allons passer en revue les principales manières dont on peut concevoir avec quelque vraisemblance la formation d'un rubrène.

Cette formation, on se le rappelle, peut être résumée par le schéma général :



L'élimination de HCl doit se faire aux dépens d'un atome d'hydrogène de l'un des trois radicaux R_1 , R_2 , R_3 .

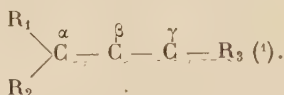
Les divers mécanismes envisagés ci-dessous ⁽³⁾ (tableau n° 1) diffèrent entre eux, soit par le radical auquel est pris l'atome

⁽¹⁾ A. WILLEMART, *C. R.*, 187, 385, 1928.

⁽²⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 187, 406, 1928.

⁽³⁾ Les modes d'élimination I, II et III ont été déjà discutés par CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE (*Zeit. f. phys. chem.*, 130, 475, 1927); nous en proposons deux autres IV et V.

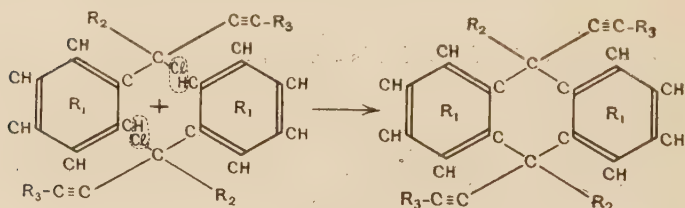
d'hydrogène, soit par la place qu'occupe l'halogène dans la molécule au moment de l'élimination de l'hydracide :



Mécanisme et formule I :

1° L'hydrogène est pris en R_1 ou R_2 .

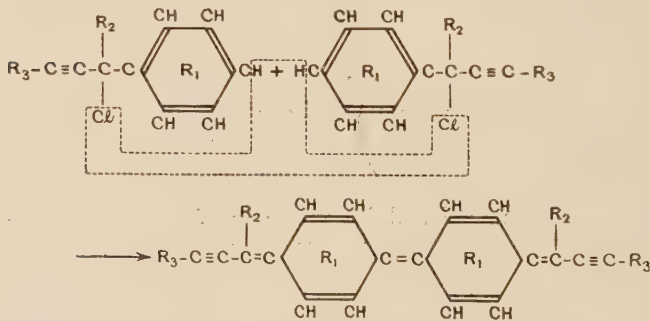
2° L'halogène est en position α .



Mécanisme et formule II :

1° L'hydrogène est pris en R_1 ou R_2 .

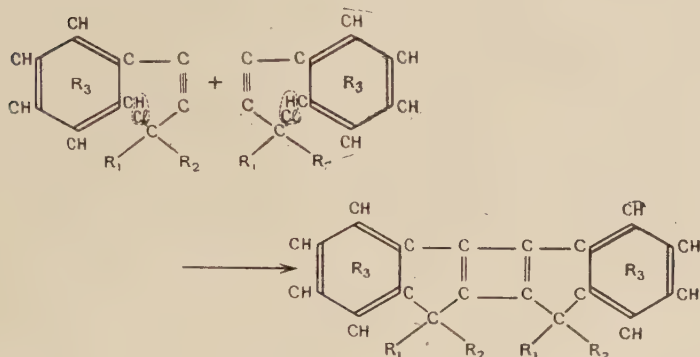
2° L'halogène est en position α .



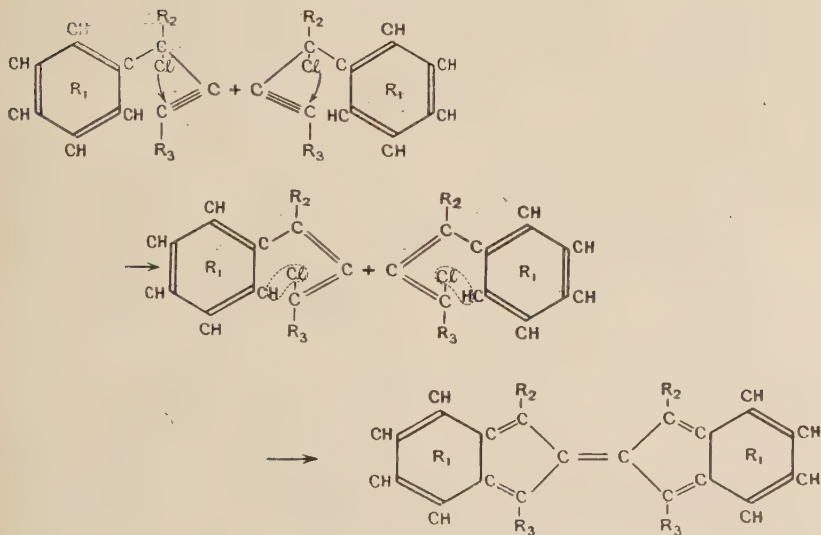
(1) Pour plus de simplicité on a admis, en première approximation, que la formule du rubrène devait être symétrique, cette supposition n'est contredite par aucun des faits connus. Le principe de nos raisonnements s'applique d'ailleurs aussi bien à des formules dissymétriques mais leur développement systématique aurait pris une extension exagérée sans rapport avec son utilité.

Mécanisme et formule III :

- 1^o L'hydrogène est pris en R₃.
 2^o L'halogène est en position α.

*Mécanisme et formule IV :*

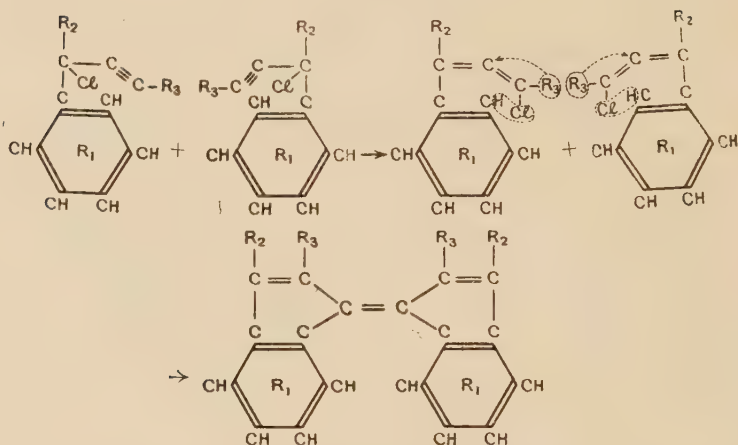
- 1^o L'hydrogène est pris en R₁ ou R₂
 2^o L'halogène est en position γ.



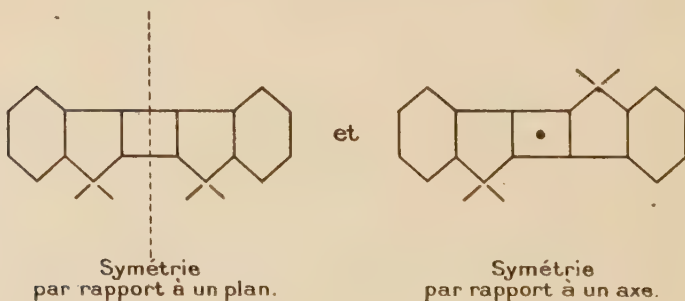
Mécanisme et formule V :

1° L'hydrogène est pris en R_1 ou R_2 .

2° L'halogène est en position γ .



Nota. — En plus de ces formules, symétriques par rapport à un plan, il existe une autre série de formules similaires, celles-ci de symétrie axiale, obtenues par retournement de l'une des moitiés de chaque formule, par exemple :



Nos raisonnements s'appliquent identiquement aux deux systèmes de formules. Pour en simplifier l'exposé, nous n'en-

visagerons dans ce qui va suivre que le premier système, celui dont les formules sont développées ci-dessus.

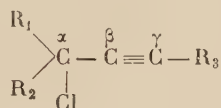
Deux sortes d'arguments différents permettront de choisir entre ces mécanismes et ces formules. Nous les grouperons autour des deux ordres de considérations suivantes :

1^o Aptitude migratrice du chlore dans l'éther chlorhydrique ;

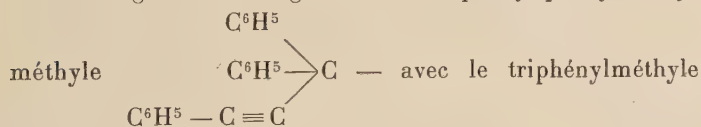
2^o Pouvoir absorbant pour la lumière.

1. Aptitude migratrice du corps dans l'éther chlorhydrique.

— Nous allons montrer que l'atome de chlore en position instable en α a grande tendance à passer en γ .



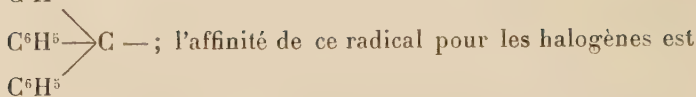
Les nombreux travaux sur les arylméthyles ont établi que l'accumulation des restes arylés sur un carbone relâchait la solidité du lien carbone-halogène. Le même effet répulsif sur l'atome de chlore doit résulter ici de la présence sur le même carbone de deux aryles et d'un reste acétylénique, dont les analogies avec les restes arylés sont incontestables. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et leurs collaborateurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ont en effet montré les grandes analogies du reste diphenyl-phényléthinyl



⁽¹⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et C. M. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.* 4), 33, p. 934, 1923.

⁽²⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 34, p. 1412, 1924.

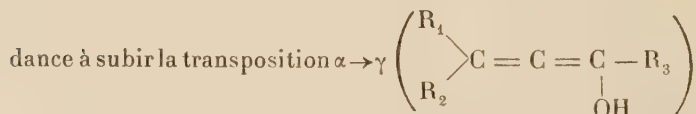
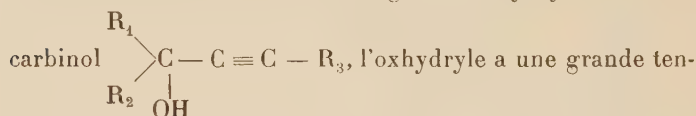
⁽³⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et HOUGHTON, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 41, p. 53, 1927.



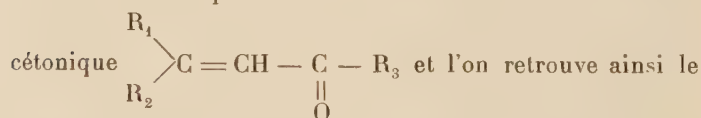
même si faible qu'il n'est pas capable de retenir l'iode, qui passe à l'état libre dans le milieu ⁽¹⁾. Il existe d'autre part dans la molécule, un grand vide, la triple liaison, susceptible d'être comblé par addition.

L'atome de chlorè va donc être repoussé de la position α , en même temps qu'il se trouvera, en quelque sorte, aspiré vers la triple liaison : la position γ nous paraît donc être pour l'halogène, une position plus favorisée que la position α .

Nous citerons à l'appui de cette hypothèse, les faits concernant un autre reste électro-négatif l'oxhydyle : dans le



La forme énolique ainsi obtenue donne aussitôt la forme



mécanisme proposé par Meyer et Schuster ⁽²⁾ ainsi que par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et H. Blatt ⁽³⁾ pour expliquer la transformation si facile du carbinol en cétone éthylénique, transformation dont nous avons donné nous-même de nouveaux exemples ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et HOUGHTON, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 41, p. 56, 1927 ; 42, p. 1178, 1927.

⁽²⁾ *D. G.*, 55, p. 819 (1922).

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4), 34, p. 1412, 1924 ; 4, 1925.

⁽⁴⁾ Voir deuxième partie.

Cette transposition $\alpha - \gamma$ de l'oxhydryle est même favorisée à tel point qu'elle se produit avec libération d'une quantité importante d'énergie calories pour le diphenyl-phényl-éthynyl-carbinol (1).

Nous estimons que la transposition $\alpha - \gamma$ de l'atome de chlorure constitue le terme intermédiaire *obligatoire* de la formation du rubrène. Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer la nécessité, apparue au cours de ce travail, d'avoir trois restes aromatiques en R_1 , R_2 et R_3 pour permettre aux réactions de prendre un tour analogue à celles qui fournissent le rubrène. En R_1 et R_2 , des aryles sont nécessaires pour exercer sur le chlore en α une action répulsive, et, en R_3 , il faut également un aryle pour augmenter la mobilité du chlore quand il est passé en la position γ : dans le cas contraire, l'halogène aurait perdu presque toute sa mobilité, comme on le constate chez les dérivés éthyléniques purement aliphatiques ; il ne pourrait plus s'éliminer sous forme d'hydracide.

On ne peut donc retenir des schémas figurés plus haut, que les formules impliquant la formation de ce dérivé allénique intermédiaire : les formules I, II et III se trouvent ainsi écartées.

2. Pouvoir absorbant pour la lumière.

Les formules envisagées doivent expliquer la forte absorption et, par conséquent, la profonde coloration des rubrènes.

La formule I se met nettement à part : son insuffisance à expliquer la coloration à ce point de vue, a déjà été soulignée par Ch. Moureu et Ch. Dufraisse (2). Nous retiendrons particulièrement les formules IV et V comme contenant un groupement bifulvénique, qui, est un chromophore extrêmement puissant (3).

(1) PH. LANDRIEU et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, 142 (4), 35, p. 1424, 1925.

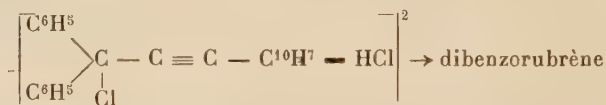
(2) *Zeit. fur. phys. chem.*, 130, 475, 1927.

(3) WEINSCHIEDT, *J. Soc. chim. Russ.*, 58, 39, 1926.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer dans le chapitre IV, l'analogie des spectres d'absorption des rubrènes est très grande. On est en droit d'en conclure à la présence d'un même groupement chromophore sans modification importante dans les trois formules développées de ces corps.

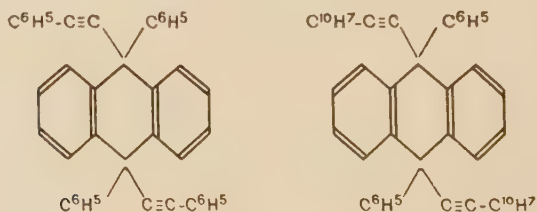
Cette condition est toujours remplie, quand on passe de la formule du rubrène à celle du diméthyl-rubrène quel que soit le schéma adopté : car, le remplacement de 2 H quelconques par 2 méthyles ne produit pas de changement appréciable du squelette carboné.

Il n'en est plus de même, quand on passe à la formule du dibenzo-rubrène, qui contient 2 restes naphthaléniques ; suivant le mécanisme adopté, le squelette carboné chromophore sera plus ou moins profondément modifié. Ainsi, quand le mécanisme fait perdre à l'un des deux phényles :

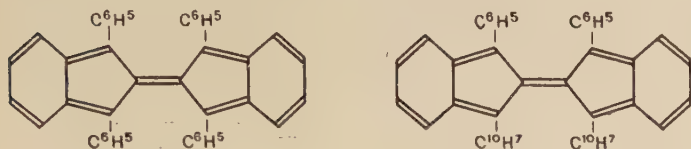


l'atome d'hydrogène nécessaire pour l'élimination d'HCl, le reste naphtyle figure seulement dans la molécule comme un substituant monovalent. Il se trouve alors maintenu en dehors du squelette chromophore fondamental et l'on conçoit que son influence sur la couleur de la molécule diffère peu de celle du phényle qu'il remplace dans la formule du rubrène simple.

On aurait par exemple, pour la formule du rubrène et du dibenzo-rubrène, en admettant le mécanisme I :



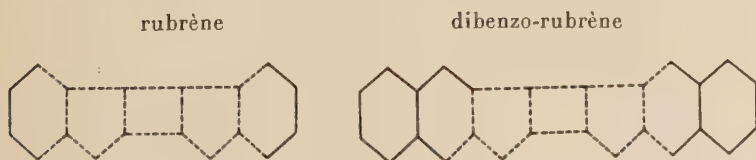
en admettant le mécanisme IV :



Au contraire si l'on est obligé, par le mécanisme adopté, de prendre sur le naphthyle l'atome d'hydrogène nécessaire, le noyau naphthalénique se trouvera englobé dans le corps de l'édifice résultant. Il en fera partie intégrante. La formule se différenciera de celle du rubrène, par l'accolement de 2 cycles supplémentaires au groupement chromophore primitif, le groupement 1 sera devenu le groupement 2.



D'après le mécanisme III on aurait comme formule pour le :



Cette transformation d'un groupement chromophore en benzogroupement est accompagnée, d'après les exemples

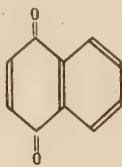
connus, de modifications profondes de la coloration ⁽¹⁾.

La grande analogie de l'absorption du dibenzo-rubrène avec celle des deux autres ne permet pas d'admettre que le groupement chromophore du premier est le dibenzogroupe des deux autres. On doit donc rejeter tout mécanisme impli-

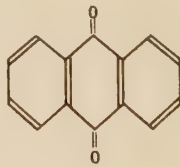
(¹) Voici, en particulier, trois exemples variés dans lesquels on peut remarquer des différences de coloration :
chez les quinones :



jaune intense

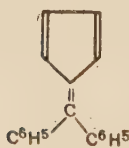


jaune clair

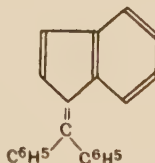


jaune pâle

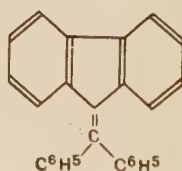
chez les fulvènes :



rouge

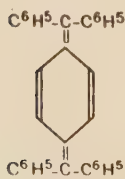


orangé

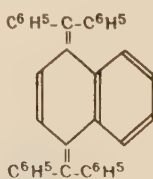


jaune

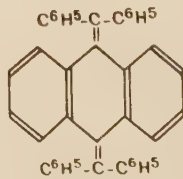
chez les paraxylylènes :



orangé



jaune



incolore

(Voir à ce sujet WEINSCHIEDT, *J. Soc. chim. Russ.*, 58, 39, 1926).

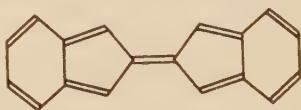
quant l'élimination de l'hydrogène sur le reste naphthyle dans la formule ci-dessus, et, par suite, sur R_3 dans la formule générale :

Le mécanisme III se trouve éliminé ainsi que la formule qui en découle.

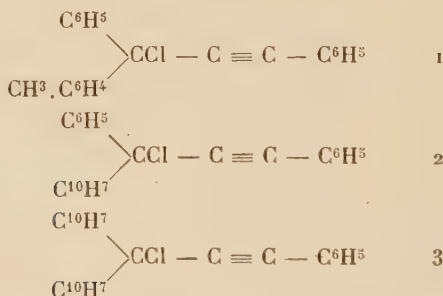
CONCLUSIONS

Par éliminations successives, nous sommes amenés à choisir entre les deux mécanismes IV ou V.

Etant donné le caractère des propriétés particulières des rubrènes, il est naturel de les attribuer à un groupement nouveau. Le mécanisme V aboutit à un bifulvène d'un type connu ; mais on n'a pas encore signalé, à notre connaissance, chez ces composés la formation de peroxydes dissociables. Le mécanisme IV au contraire, conduit à des bifulvènes, dérivés d'un dibenzobifulvène d'un type nouveau :

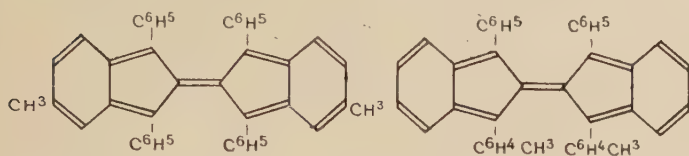


Nous nous expliquons au moyen de cette formule les différences constatées dans les produits de décomposition des trois éthers chlorhydriques suivants :

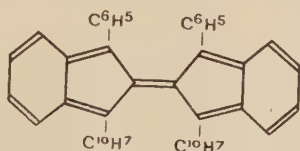


L'éther chlorhydrique 1 donne par décomposition, en plus des produits secondaires, *deux* isomères, suivant que l'éli-

mination de l'hydracide se fera aux dépens du phényle ou du tolyle. Tous *deux* sont du type rubrène :



L'éther chlorhydrique 2 pourra aussi donner naissance à deux isomères, dont *un* seul résultant de l'élimination de l'hydracide aux dépens du phényle, aura le type rubrène :



l'autre, s'il se forme effectivement dans nos conditions opératoires ordinaires (ce qui n'est pas certain *a priori*) devra être de la forme dibenzo :



il pourra avoir un caractère fort éloigné des rubrènes par le pouvoir absorbant et les propriétés photochimiques ⁽²⁾.

L'éther chlorhydrique 3 ne donne naissance à aucun corps du type rubrène mais seulement à des corps de la forme dibenzo écrite ci-dessus.

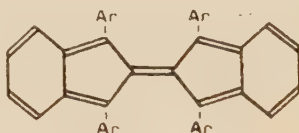
Bien qu'il ait été impossible d'isoler des produits définis à cause de la complexité de la réaction, on conçoit que les

⁽¹⁾ A. WILLEMART. *C. R.*, 187, p. 385, 1928.

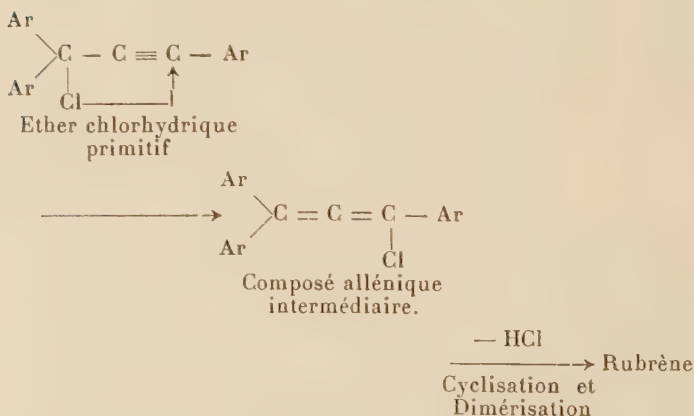
⁽²⁾ Voir considérations précédentes.

caractères typiques du rubrène présentés par la matière résineuse issue de la réaction, doivent se trouver d'une façon plus nette dans le premier cas, que dans le deuxième et *a fortiori* que dans le troisième : nous l'avons effectivement constaté.

La formule que nous avons proposée (1) pour les rubrènes était la suivante :



Elle est déjà confirmée, en ce qui concerne le rubrène, par les travaux de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin (1), ce qui donne une base solide au mécanisme que nous avons suggéré pour la formation de ces hydrocarbures :



(1) C. R., 187, p. 406, 1928.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Fluorescence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 mai 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

